

**VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**

**Hornicko-geologická fakulta**

Katedra environmentálního inženýrství

# **Vybrané rizikové kovy na odvalu Heřmanice**

diplomová práce

Autor:

Ing. Alexandra Gajcová

Vedoucí diplomové práce:

doc. Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Ostrava 2020

**VŠB - TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA**

**Faculty of mining and geology**

Department of environmental engineering

# **Selected Hazardous Metals at the Heřmanice Dump**

diploma thesis

Author:

Ing. Alexandra Gajcová

Supervisor:

doc. Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Ostrava 2020

## Zadání diplomové práce

Student: **Ing. Alexandra Gajcová**  
Studijní program: **N2102 Nerostné suroviny**  
Studijní obor: **3904T005 Environmentální inženýrství**  
Téma: **Vybrané rizikové kovy na odvalu Heřmanice**  
**Selected Hazardous Metals at the Heřmanice Dump**  
Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Charakteristika monitorovaných rizikových kovů
4. Praktická část (popis metodik použitých k dosažení výsledků)
5. Výsledky
6. Diskuse
7. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

SCHWARZEROVÁ, Ivana. *Analýza rizik odvalů zasažených endogenní činností*. In: GEOTest, a.s. Brno, 2011, s. 1-2. Dostupné z: [http://www.geotest.cz/underwood/download/files/schwarzerova\\_zu\\_2011.pdf](http://www.geotest.cz/underwood/download/files/schwarzerova_zu_2011.pdf).  
WANZL, W. Chemical reactions in thermal decomposition of coal. *Fuel processing technology*, 1988, 20: 317-336.  
TROPEK, Robert, Martin HEJDA, Tomáš KADLEC a Lukas SPITZER. Local and landscape factors affecting communities of plants and diurnal Lepidoptera in black coal spoil heaps: Implications for restoration management. *Ecological Engineering*. 2013, vol. 57, s. 252-260. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.04.024.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2019

Datum odevzdání: 30.04.2020



doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.  
vedoucí katedry

prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.  
děkan fakulty

### Prohlášení

- Celou diplomovou práci jsem včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezentačnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mě požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne: 18.5.2020

Ing. Alexandra Gajcová

**Poděkování:**

Velmi ráda bych zde poděkovala své vedoucí diplomové práce paní doc. Mgr. Evě Pertile, Ph.D. za obrovskou vstřícnost, ochotu, dobře míněné rady a veškerou energii, kterou vložila do vedení této diplomové práce. Dále chci poděkovat za přístup a čas, který věnovala mému vedení.

## **Anotace**

V diplomové práci je řešena problematika biodostupnosti vybraných rizikových kovů na termicky aktivním odvale Heřmanice v Ostravsko-karvinském revíru. Pro tuto diplomovou práci byly vybrány následující kovy: vanad, chrom, nikl, měď, arsen, kadmium a olovo. Kovy byly stanoveny ve vzorcích půdy a podrobeny extrakční BCR analýze. Byl stanoven obsah jednotlivých kovů v půdě a tím jejich biodostupnost. Byly zkoumány vlastnosti půdy, které ovlivňují biodostupnost a mobilitu kovů, tím jsou hodnota pH (acidita půdy) společně s jejími redukčními, oxidačními a sorpčními vlastnostmi.

**Klíčová slova:** rizikové kovy, biodostupnost, půda, zelená hmota, rostliny, vanad, chrom, nikl, měď, arsen, kadmium, olovo, odval

## **Annotation**

The diploma thesis deals with the bioavailability of selected risk metals at the thermally active dump Heřmanice in the Ostrava-Karviná district. For this thesis were chosen metals - vanadium, chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium and lead. Metals were determined from soil samples and subjected to BCR extraction analysis. In the diploma thesis, the content of individual metals in the soil and thus their bioavailability was determined. The properties of the soil that affect the bioavailability and mobility of metals, namely the pH value (soil acidity) together with its reducing, oxidizing and sorption properties, were investigated.

**Key words:** risk metals, bioavailability, soil, green matter, plants, vanadium, chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium, lead, dump

## Obsah

1	ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	1
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	2
2.1.	Charakteristika odvalů .....	3
2.2.	Termicky aktivní odval Heřmanice.....	9
3	PŮDNÍ SYSTÉM .....	14
3.1.	Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost kovů .....	15
3.1.1	Hodnota pH půdy a půdní reakce .....	15
3.1.2	Oxidačně redukční potenciál (ORP) .....	19
3.1.3	Sorpční vlastnosti.....	20
3.1.4	Konduktivita .....	22
3.2.	Původ kovů v půdním systému .....	22
4	CHARAKTERISTIKA MONITOROVANÝCH RIZIKOVÝCH KOVŮ .....	24
4.1.	Vanad .....	24
4.2.	Chrom.....	25
4.3.	Nikl.....	26
4.4.	Měď.....	27
4.5.	Arsen .....	27
4.6.	Kadmium.....	29
4.7.	Olovo.....	30
5	SEKVENČNÍ EXTRAKAČNÍ ANALÝZA (SEA).....	31
6	PRAKTICKÁ ČÁST .....	33
6.1.	Odběr a úprava vzorků .....	33
6.2.	Metodiky stanovení a vyhodnocování výsledků .....	33
7	VÝSLEDKY.....	38
7.1.	Vyhodnocení chemických parametrů.....	38
7.2.	Vyhodnocení fyzikálních parametrů .....	42
8	DISKUZE .....	50
9	ZÁVĚR.....	55
	Seznam literatury .....	56
	Seznam obrázků.....	63
	Seznam tabulek .....	63

## 1 ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Hornická činnost a Ostravsko-karvinský revír patří neodmyslitelně k sobě již řadu let. Historie vzniku odvalu Heřmanice se datuje už v 19. století. Tento odval je vlastně komplex více důlních odvalů jako je odval Ida, Karolína, Svoboda, provozní odval a Autodoval. Neodmyslitelnou součástí vzniku těchto odvalů je ukládání hlušiny čili odpadního materiálu po těžbařské činnosti, což jde ruku v ruce s negativními dopady na okolní životní prostředí.

V místech dolů vznikaly antropogenní útvary (odvaly), které neměly šanci zapadnout do okolní krajiny. Nejčastěji nabývaly kuželovitého tvaru. Hlušina se zde vrstvila do výšky, čili vyčnívaly tak do okolí, bez vegetace a jakéhokoliv pokryvu. Byly vidět z velké dálky a narušovaly tak krajinný ráz krajiny. Způsobovaly negativní dopad jak na faunu, flóru, tak i své „stvořitele“. Mezi hlavní negativní dopady patří úlety prachových částic, kontaminace ovzduší, půdy, vodního prostředí a v neposlední řadě problém samovznícení odvalu. Největší vliv na jeho samovznícení má přístup kyslíku, složení a vlhkost uhelné hmoty, prouhelnění a schopnost hromadění tepla v místě oxidace uhelné hmoty. Všechny tyto faktory daly vznik velmi těžko zlikvidovatelným termickým projevům, které přetrvávají dodnes. Působením termické aktivity dochází k uvolňování toxických plynů a prachových částic do okolí.

Závěrečná práce je členěna do devíti kapitol. Po úvodní kapitole je popsán současný stav řešené problematiky, v rámci něhož jsou odvaly charakterizovány a pozornost je zde také věnována problematice termicky aktivního odvalu Heřmanice. V rámci třetí kapitoly je popsán půdní systém. V této kapitole jsou popsány jednotlivé faktory, jež ovlivňují mobilitu rizikových kovů, včetně původu kovů v půdním systému. Samostatná kapitola je pak věnována charakteristice vybraných rizikových kovů a jejich vztah k rostlinstvu a půdě. Poslední kapitola teoretické části se zabývá sekvenční extrakční analýzou, která byla použita pro praktickou část práce. V praktické části jsou pak popsány aplikované metodiky, které byly použity k splnění cílů diplomové práce. V další části jsou pak prezentovány výsledky, které jsou následně diskutovány.

Cílem této diplomové práce je posoudit obsah a biodostupnost potencionálně rizikových kovů, jmenovitě vanadu, chromu, niklu, mědi, arsenu, kadmia a olova v půdě na termicky aktivním odvale Heřmanice.



## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Z hlediska geologického, se před mnoha miliony let nacházela ostravská pánev na dně sedimentační pánve, kde se především ukládaly částice splavené z okolí. Z tohoto důvodu zde převažují především sedimentární horniny, dále magmatické i metamorfované horniny. V prvohorách v pozdním karbonu před tři sta padesáti miliony let byla ostravská pánev jedno velké mělké jezero a v bahenním prostředí rostly pravěké přesličky, plavuně a kapradiny. Rostliny i dřeviny postupně hynuly a zapadaly do bahna, kde v anaerobních podmínkách, tedy za nepřístupu kyslíku, došlo k jejich prouhelnění a postupnému vzniku černého uhlí, jehož kvalita se odvíjí nejen od stupně prouhelnění, ale také od obsahu organické hmoty.

S nástupem hornické činnosti se začalo formovat životní prostředí dle člověka, a to více než před 4 000 lety. Během této doby byla vyvinuta lepší technologie těžby, a tím se také navýšil objem vytěženého materiálu. Největší rozmach těžby nastal nástupem průmyslové revoluce v 19. století, která přinesla velkou poptávku po uhlí a rudách.

S dalším technologickým postupem a zaváděním nových vynálezů v oblasti těžby jako je parní stroj či strojní vrtání, byla navýšena produkce těženého materiálu. Bohužel technologie měly málo účinnou rozdrůžovací techniku, což znamenalo obrovské navýšení hlušiny. Bohužel veřejný zájem o hlušinovou problematiku byl na bodě nula až do 80. let 20. století. Typickým příkladem jsou dnešní termicky aktivní odvaly. V minulých letech proto bylo realizováno mnoho projektů ohledně termické aktivity odvalů, s ohledem na jejich mapování, monitoring a vyhodnocování rizik.

V letech 2007–2013 spolupracovala Česká republika (VŠB – TUO) a Polská republika (Główny Instytut Górnictwa, Katowice) na projektu „Hodnocení koncentrací PAU a těžkých kovů na povrchu odvalu a v okolí hutních podniků“. Hlavním cílem projektu bylo zhodnotit mineralogické a chemické složení povrchové vrstvy odvalu, dále pak zhodnotit a porovnat vybrané odvaly a areály vzhledem na kvalitu ovzduší a podpořit informovanost veřejnosti obou států [1].

V letech 2008–2011 byla státním podnikem DIAMO provedena studie „Analýza rizik odvalů zasažených endogenním hořením“. Analýze byly podrobeny odvaly

Heřmanice, Hedvika a Ema, které jsou ve správně státního podniku DIAMO. Hlavním cílem projektu bylo ověřit rizikovost starých ekologických zátěží [2].

V roce 2014 uskutečnila katedra kybernetiky a biomedicínského inženýrství VŠB – TUO projekt „Monitoring hald z pohledu termické aktivity“. Pod hledáčkem byly odvaly Hedvika, Ema a důl Krimich, který se nachází v Tlučné [3, 4].

Posléze byl v roce 2016, státním podnikem DIAMO, uskutečněn projekt s názvem „Termografické snímkování odvalu Ema, Hedvika a Heřmanice“. Záznamy z termografického snímkování se pořizují pravidelně s ročním intervalem a slouží tak k monitorování postupu termické aktivity na odvalech. Projekt by měl být ukončen v roce 2020 [5].

V roce 2017 spolupracovala VŠB-TUO a Główny Instytut Górnictwa, Katowice na projektu s názvem – TERDUMP. Jednalo se o průzkum termicky aktivních hald na obou stranách hranice. Hlavním cílem projektu bylo řešit problematiku termicky aktivních odvalů společnými silami. Projekt byl ukončen v roce 2019 [6].

## 2.1. Charakteristika odvalů

Odval vzniká jako důsledek hornické činnosti, a sice akumulací odpadního materiálu na jednom místě. Je to vedlejší produkt při těžbařské činnosti, antropogenní formou reliéfu v okolní krajině. Je to v podstatě skládka sekundárního materiálu (hlušiny, tj. kamenivo), která mnohdy obsahuje i zbytky primárního materiálu (uhlí). Místa vzniku odvalu jsou označovány jako odvaliště a zpravidla bývají umísťována bezprostředně blízko zdroje materiálu.

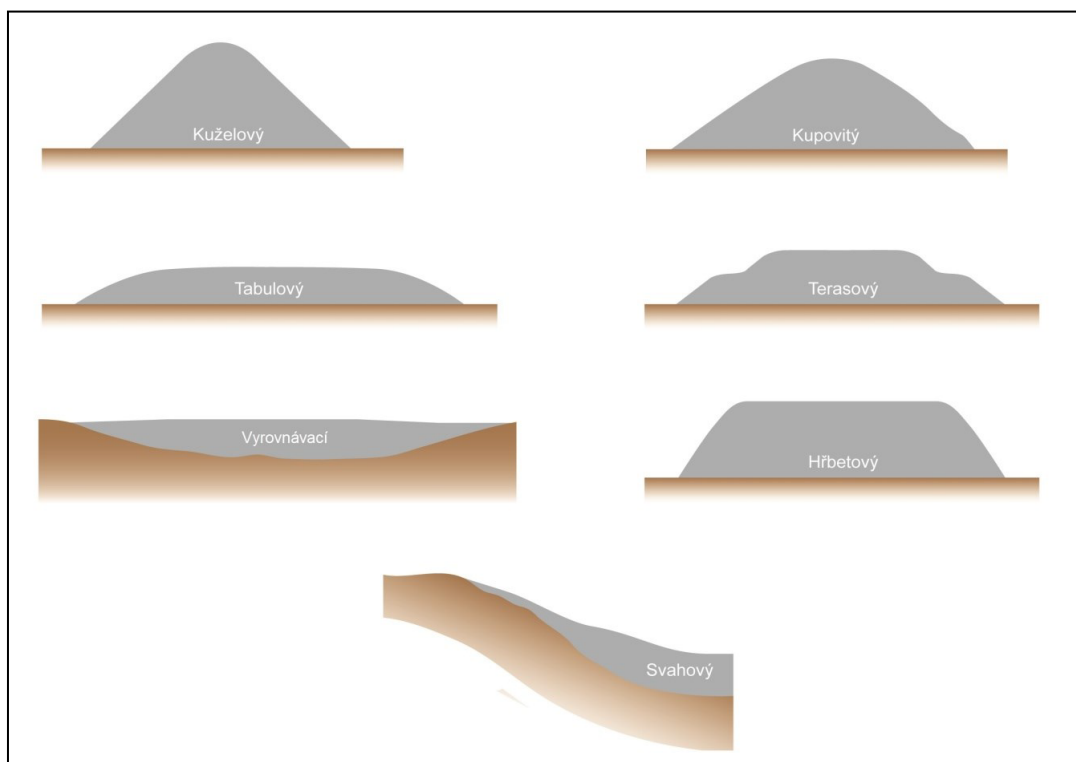
V praxi lze rozeznat několik typů odvalů, viz obrázek 1, které se od sebe liší v mnoha směrech. Hlavním rozdílem je jejich tvar, tzn. výška, objem, tvar, rozloha, ale také podmínky jejich vzniku. Lze posoudit i petrografické složení, zbarvení či odvalovou vegetaci [7].

**Dle tvaru se odvaly dělí na [7, 8]:**

- **Kuželové.** Tento typ odvalu se vyznačuje značnou výškou, která může dosahovat až 100 m, jeho svahy bývají značně příkré. V ostravsko-karvinské pánvi se jednalo o nejčastější typ odvalu. Z důvodu značné hmotnosti způsoboval deformaci okolního povrchu. Vyznačují se největší možností samovznícení. S tím souvisí jak tvar odvalu, tak přístup kyslíku ke zdroji hoření odebráním uloženého materiálu.

Z hlediska výšek těchto odvalů je značně složité jejich následné zapracování do okolní krajiny.

- **Kupovitě.** Tento typ je velmi podobný kuželovým odvalům, akorát zaujímá mnohem širší základnu a má plošší vrchol. Tento typ odvalu může vzniknout v důsledku technických úprav kuželového odvalu nebo z hlediska ekologického, tzn. zapracování do okolní krajiny. Stejně jako u kuželového je těžší zapracování do okolní krajiny.
- **Tabulové.** V ostravsko-karvinské pánvi se jedná o druhý nejčastější typ odvalu. Vyznačuje se nízkými bočními svahy. Ze všech popsanych typů odvalů má největší základnu a velkou plochu koruny. Jelikož jejich výška není tak značná, jako u kuželových odvalů, začlenění do krajiny je v tomto případě poměrně jednoduché.
- **Terasové.** Typ odvalu, u kterého se tvoří tzv. terasy na bočních stranách z důvodu zabránění eroze. Tento typ odvalu často plní funkci ochrannou. Často totiž bývají sypány v okolí řek z důvodu snížení nebezpečí záplav.
- **Svahové.** Vznikají nasypáváním materiálu na stěnu přirozeného svahu. Tento typ se však v ostravsko-karvinské pánvi vyskytuje velmi vzácně. Pro začlenění do okolní krajiny, může být tento typ velmi ideální.
- **Hřbetové.** U tohoto odvalu je typický úzký a dlouhý hřbet, který je patrný při vrcholové části, kde délka přesahuje šířku. Tento hřbet vzniká jako následek konstrukce lanové dráhy při dopravě hlušiny na odval. Výškově se člení ke kuželovým odvalům.
- **Vyrovňovací.** Svou konstrukcí jsou v okolní krajině nenápadné i v případě velkých výšek. Používají se např. v geomorfologických depresích.
- **Ploché.** Jsou nejméně výrazné v okolní krajině, protože bývají rozprostřeny v terénu pouze v malých výškách.



Obrázek 1: Typy hald [9].

Odval, výsypka či odkaliště tvoří vždy nový trvalý krajinný prvek. Proto je nutné se zabývat jejich začleněním do okolní krajiny, tzn. výběr konečného tvaru odvalu i ozelenění odvalu [10].

Materiál uložený na odvalu se skládá z různých frakcí, takže větší a tvrdší materiál se separuje v úpatí odvalu, zato lehčí a menší materiál na jeho úbočí, což znamená, že v podstatě dochází k jeho samovolnému třídění. Materiál se dělí na nehořlavý (sekundární) a hořlavý (primární). Hořlavý materiál se spíše týká starších odvalů v důsledku méně rozvinuté technologie, kde uskladněný materiál obsahoval zbytky uhlí. Uhelný podíl se nachází ve volné či vázané formě (nejčastěji v karbonských horninách) a je hlavním předpokladem pro samovznícení. Podle množství hořlavého materiálu se odvaly dělí na nehořlavé, hořlavé, hořící a prohořelé [7, 9, 11].

Ukládání hlušiny s sebou nese v životním prostředí řadu rizik čili kontaminaci životního prostředí. Rovněž mezi veřejností je tato problematika vnímána velmi negativně.

Mezi hlavní problémy, které úzce souvisí s odvaly, patří:

- samovznícení,
- úlet prachových částic,
- kontaminace ovzduší,
- kontaminace půdy,
- kontaminace vodního prostředí.

Na samovznícení odvalu se podílí celá řada jak fyzikálních, chemických, tak i biologických pochodů, které uvnitř tělesa odvalu probíhají. Samovznícení lze dělit podle procesů, které směřují k nárůstu teploty:

- Fyzikální samovznícení. V tomto procesu obsažený uhlík svým povrchem absorbuje plyny a páry za vniku tepla. K fyzikálnímu samovznícení lze zahrnout i tepelné samovznícení, které je vyvoláno zvýšenou teplotou okolí. Přitom dojde k samovznícení látky, která byla doposud vystavena nízkým teplotám.
- Chemické samovznícení. Jde o exotermickou reakci, která směřuje k samovznícení reagující látky a dalších hořlavých látek při hromadění tepla. Tato reakce probíhá zejména u olejových látek. Tyto látky mají v molekulách dvojně vazby, na které se může vázat kyslík. Posléze dojde k houstnutí a tuhnutí látek z důvodu okysličování a uvolní se přitom tepelná energie. Toto vzniklé teplo musí být následně odvedeno, aby nedošlo k samovznícení.
- Biologické samovznícení. Vzniká aktivitou mikroorganismů, která zvýší teplotu okolního materiálu přibližně na cca 75 °C. Při této aktivitě se rozpadají jednodušší rostlinné látky na uhlík. Aby následně došlo k samovznícení materiálu, musí být navlhlý a ve shlučích [11, 12, 13].

Proces samovznícení odvalu může ovlivnit hned několik faktorů, a to:

- přístup kyslíku,
- složení uhelné hmoty, prouhelnění a vlhkost uhelné hmoty,

- schopnost hromadění tepla v místě oxidace uhelné hmoty.

V momentě, kdy se uhlí dostane do kontaktu s kyslíkem, dochází k jeho oxidaci, přičemž se uvolňuje fyzikální teplo. Reakce dále postupuje, teplota uhlí se zvyšuje a dochází tak k zrychlování reakce. V momentě, kdy se teplota dostane na prahovou hodnotu pro tepelný rozklad, dochází k regeneraci aktivního míst pro adsorpci kyslíku. Tímto způsobem se uhlí oxiduje a poté s rychlým nárůstem teploty dochází k samovznícení uhlí.

V termicky aktivních odvalech dochází při teplotě převyšující 1 000 °C k vysokoteplotní karbonizaci a černé uhlí se rozkládá na koks, vzniká koksárenský plyn do 5 % dehtu a 3 % amoniaku [12]. Problémem u samovznícení je také fakt, že nelze určit, kdy započne, v jaké míře a jakým směrem se bude v tělese odvalu šířit [11, 13].

Emise prachových částic jsou záležitostí u termicky aktivních odvalů a těch, které jsou sanovány. Z důvodu hoření dochází ke zničení pokryvu odvalu a tak může docházet k úletu prachových částic do nejbližšího okolí. Může se tak dít jednak z povrchu odvalu, ale rovněž i z výduchů, kterými unikají zplodiny a prachové částice (PM<sub>x</sub>).

Co se týče kontaminace ovzduší, tak v roce 2019 byl proveden dvaceti čtyř hodinový monitoring ovzduší v Ostravě – Heřmanicích na vybraných místech, který provedl Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě – Centrum hygienických laboratoří, a to ve dnech 15–16. 8. 2019 od 9,00 hod do 9,00 hod následujícího dne. Zadavatelem měření škodlivin byl DIAMO, státní podnik, odštěpný závod ODRA [14]. Monitoring ovzduší byl proveden z důvodu vznikajících pachů při hoření a také v souvislosti se spekulacemi o vlivu odvalu Heřmanice a prováděné sanace na okolí a zdraví obyvatel. [14]. V den měření byla rychlost větru velmi nízká, označována jako bezvětří. Tento stav má nepříznivý vliv na rozptyl látek v ovzduší a bývá příčinou zvýšené koncentrace sledovaných látek. Mezi sledované látky patří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), těkavé organické látky (VOCs), prachové částice o velikosti 10 nm (PM<sub>10</sub>), oxid uhelnatý (CO) a oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>). V následující tabulce 1 jsou uvedeny výsledky měření u jednotlivých monitorovaných látek a pro srovnání také dalších míst, kde se nachází monitorovací stanice a kde se měření také odehrálo [14].

Tabulka 1: Výsledky měření monitorovaných látek [14].

Lokalita	Heřmanice denní limit	MS Radvanice	MS Radvanice OZO	MS Mariánské Hory
Benzo[a]pyren $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	2,3	4,1	1,8	0,15
Benzen $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1,3	1,4	1,7	1,5
PM <sub>10</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	25	15	18	23
CO $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<200	342,4	neměřeno	<200
SO <sub>2</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<11	8	6	7

Vysvětlivky k tabulce: MS – měřicí stanice

Dle sdělení Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě – Centrum hygienických laboratoří, nebyly překročeny zákonné limity. Naměřené limity na odvalu Heřmanice byly srovnatelné nebo nižší než na zbylých dvou měřicích stanicích.

Dle přílohy č. 1 zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší jsou uvedeny imisní limity znečišťujících látek vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení (viz tabulka 2) [15].

Tabulka 2: Imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení [15].

Znečišťující látka	Doba průměrování	Imisní limit	Maximální počet překročení
Benzen $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 kalendářní rok	5	0
PM <sub>10</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	24 h	50	35
PM <sub>10</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 kalendářní rok	40	0
CO $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	max. denní 8 h průměr <sup>1)</sup>	10	0
SO <sub>2</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	24 h	125	3
SO <sub>2</sub> $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1 h	350	24

Poznámka: <sup>1)</sup> Maximální denní osmihodinová průměrná koncentrace se stanoví posouzením osmihodinových klouzavých průměrů počítaných z hodinových údajů a aktualizovaných každou hodinu. Každý osmihodinový průměr se přiřadí ke dni, ve kterém končí, to jest, první výpočet je proveden z hodinových koncentrací během periody 17:00 předešlého dne a 01:00 daného dne. Poslední výpočet pro daný den se provede pro periodu od 16:00 do 24:00 hodin.

Kontaminace půdního systému kovy je způsobena rozvíjejícím se průmyslem, a to petrochemickým, slévárenstvím, textilním, barvířstvím a koželužstvím dále také zemědělským hnojením. Odpadní voda z těchto odvětví obsahuje velké množství

toxických kovů jako např. zinek, nikl, měď, arsen, kadmium a chrom. Ke zvýšené koncentraci kovů v půdě mohou přispět i staré sady nebo místa v okolí těžební činnosti. Vzhledem k toxicitě kovů a jejich škodlivých účinků na životní prostředí i organismy v něm žijící je v současné době věnována stále větší pozornost původu těchto kovů a jejich následných účinků na životní prostředí a organismus [16, 17]. U odvalu Heřmanice byla prokázána kontaminace kovy, nepolárními extrahovatelnými látkami (NEL), polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAHs) [18].

Při kontaminaci vodního prostředí se uplatňuje proces vyluhování odvalu dešťovou vodou a následný odnos kontaminantů. Je zde riziko kontaminace jak povrchové, tak podzemní vody. Vhodnou úpravou odvalu například svahováním či volbou vegetace, lze omezit vyluhování dešťovou vodou. Na rozdíl od kontaminace ovzduší prachovými částicemi či pachovou stopou, nelze kontaminace vodního prostředí prokázat z viditelných indicií. Pokud se kontaminace vodního prostředí prokáže, následné sanační práce bývají technicky velmi složité a finančně značně náročné [11].

Co se týče odvalu Heřmanice, zde bylo prokázáno, že je podzemní voda kontaminována amonnými ionty, chloridy a sírany. V roce 2012 byla prováděná studie kontaminace podzemní vody v oblasti odvalu Heřmanice, studii prováděl DIAMO, státní podnik [11, 19].

Ve všech případech kontaminace životního prostředí platí, že základem je prevence, oněch negativních důsledků než provádět jejich nápravu.

## **2.2. Termicky aktivní odval Heřmanice**

Je nejrozměrnějším odvalem na Ostravsku, který se nachází na severovýchodě statutárního města Ostrava v městském obvodu Slezská Ostrava. Území, kde se odval rozprostírá, se nazývá Hrušov a Heřmanice a spadají pod správu města Ostravy. V těsné blízkosti odvalu Heřmanice se nacházejí městské části Koblov a Vrbice, které obývá na šest tisíc obyvatel, kteří jsou dennodenně vystaveni negativním vlivům. Celý areál zabírá bezmála plochu cca 65 ha, objem uloženého materiálu je odhadován na cca třicet milionu tun. Sypná výška odvalu se v průměru pohybuje v rozmezí 20–30 m [20].

V těsné blízkosti se nachází Vrbický rybník o rozloze 116 ha, který je největší v soustavě okolních pěti rybníků spolu s přilehlými mokřady a loukami. Ty se pro svůj



mimořádný přírodovědecký význam staly evropsky významnou lokalitou a staly se tak nedílnou součástí ptačí oblasti v rámci evropské soustavy chráněných území Natura 2000. Jedná se o soustavu chráněných oblastí, které vytvářejí všechny státy Evropské unie na svém území. Cílem tohoto programu je zajistit ochranu těch druhů rostlin, živočichů a typů přírodních stanovišť, které jsou nejvíce ohrožené, vzácné či málo se vyskytující. Natura 2000 se řídí dvěma právními předpisy EU a to směrnicí č. 2009/147/ES o ochraně volně žijících ptáků a směrnicí č. 92/43/EHS o ochraně přírodních stanovišť, volně žijících živočichů a planě rostoucích rostlin. Obě tyto směrnice jsou aplikovány do národní legislativy prostřednictvím zákona č. 114/1992 Sb., o ochraně přírody a krajiny, ve znění pozdějších předpisů.

Samotný Vrbický rybník funguje od roku 1972 jako nádrž slané důlní vody, která doprovází uhelná ložiska z okolí Ostravy. Dále je do něj sváděná v menším množství povrchová technologická voda z areálu dolů a zasakovány výluhy z blízkých odvalů. Na jižní straně rybníka stojí bývalá Hrušovská chemická společnost, která byla založená za dob Rakouska-Uherska a sloužila k výrobě sody, později k výrobě dalších anorganických produktů. V roce 1997 byl provoz Hrušovské chemické společnosti ukončen a v roce 2009 byla nařízena její demolice. Nyní, zde mají zázemí firmy zabývající se sběrem druhotných surovin nebo distribucí uhlí. Z bývalého dolu Ida je nyní Heřmanická věznice. Zájmová oblast diplomové práce s hlavním i vedlejšími odvaly je znázorněná na obrázku 2 [21].



Obrázek 2: Zájmová oblast odvalu Heřmanice [22].

Historie odvalu Heřmanice se váže k polovině 19. století. Odval Heřmanice je komplex důlních odvalů. V roce 1872 vnikl nový Důl Ida (později s názvem Rudý říjen 1),

který byl využíván k ukládání hlušiny. Směrem na sever od Dolu Ida se nacházel odval Karolina a severně od Dolu Heřmanice se nacházel Provozní odval. V roce 1952 byla uvedena do provozu lanová dráha z koksovny Svoboda, která dopravovala hlušinu k Dolu Heřmanice. To dalo za vznik odvalu Svoboda, jehož výška dosahovala v roce 1954 cca 30 m. Nadále zde pokračovalo ukládání hlušiny na Provozní odval, který vznikl v letech 1949–1954 a situován byl na severovýchodě od Dolu Heřmanice. Výška tohoto plochého odvalu dosahovala cca 10 m. Doprava materiálu byla pomocí důlních vozíků z Dolu Heřmanice. Ve 40. až 60. letech minulého století se na odvalu Heřmanice ukládalo největší množství materiálu. Tehdy se rozšiřoval Důl Heřmanice (později Důl Stalin, Rudý říjen 2). V 70. letech vznikl ve střední části další odval tzv. Autoodval. Nicméně v roce 1976 došlo ke spojení těchto čtyř odvalů, což dalo za vznik nového Heřmanického odvalu. V roce 1978 dosahovala část odvalu sypné výšky až 70 m. Následně bylo rozhodnuto tehdejším krajským národním výborem (KNV) a městem Ostrava o snížení výšky odvalu z kóty 271 m n. m. na 250 m n. m. za účelem jeho intenzivnějšího provětrání. V následných letech docházelo k útlumu těžby a také snížení množství vyvážené hlušiny. V provozu tak zůstala jen SV část Provozního odvalu, a to až do roku 1993, kdy došlo k zastavení těžby na Dole Heřmanice [11, 20].

Od roku 1965 se plánovala výstavba odkalovacích nádrží severně od odvalu Svoboda a Autoodvalu. Stavba byla zahájena v roce 1970 nádrží K<sub>1</sub> o ploše 4,9 ha. Další dvě nádrže K<sub>2</sub> o ploše 5,2 ha a K<sub>3</sub> o ploše 1 ha byly budovány roku 1978 a 1984. První dvě nádrže K<sub>1</sub> a K<sub>2</sub> sloužily zejména k ukládání uhelných kalů a naplavování fenol-čpavkové vody z koksovny Svoboda (adsorpce fenol-čpavkové vody na aktivním uhlí a odbourání čpavku promícháváním kalů). Nádrž K<sub>3</sub> byla nádrží záložní a nebyla využívána k naplavování vody. Nyní jsou obě nádrže odtěženy a v nádrži K<sub>1</sub> zůstává cca 100 000 t uhelných kalů. Postupně tato místa zarůstají náletovou vegetací.

Koncem 80. let minulého století byly pozorovány známky termické aktivity heřmanického odvalu. Největšího požáru bylo dosaženo v jihozápadní části odvalu Svoboda. Snahy o lokální hašení požáru nebyly vůbec úspěšné a požár se šířil dál. Z důvodu uložení plynovodu v materiálu odvalu, bylo nutné instalovat injektážní stěnu z důvodu zabránění dalšího šíření požáru [11].

V letech 1999–2004 byly realizovány pokusy o likvidaci podzemních požárů, které ovšem šíření termických procesů nedokázaly zabránit. Postupem času byla zasažena takřka

celá centrální část odvalu včetně samotného hřebene odvalu. Od roku 2004 byl termický proces neustále monitorován měřeními v síti vrtů. Z následně vyhodnocených výsledků bylo zřejmé, že je zasažena velmi rozsáhlá oblast, a to především východní a střední část úložiště. Postupem času se ukázalo, že nejúčinnější způsob likvidace termicky aktivních míst bude odtěžením.

V současné době probíhá na odvalu Heřmanice rekultivace v gesci DIAMO, státní podnik s cílem odtěžit jeho aktivní části. Část odvalu již rekultivací prošla. V roce 2017 byl zahájen provoz speciální separační linky, viz obrázek 3, jedné z nejmodernějších úpravárenských zařízení v Evropě. Na tomto projektu se podílí DIAMO, státní podnik a společnost Ostravská těžební, a. s. Celková investice speciální separační linky vyšla na dvě stě padesát milionu korun, přinesla na třicet nových pracovních míst a výsledná doba zpracování materiálu se odhaduje minimálně na deset let. Separační linka má výkon  $350 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$  za plného provozu. Jejím principem je separace hlušiny tzv. mokrým procesem, která trvale eliminuje riziko hoření. Provoz linky je dvousměnný a ročně tak separuje na milion tun materiálu odvalu. Výstupem této linky je kamenivo a uhelná hmota. Ta se může dále uplatnit např. ve stavebnictví a energetice. V případě kameniva to může být úprava terénu. Po celou dobu separování bude tato oblast intenzivně monitorována. Pokud bude oblast ekologicky i geotechnicky stabilní, bude možné tento těžební prostor uzavřít. Tímto činem by byla hornická činnost v této části Ostravy po téměř 200 letech ukončena. Již nyní se připravuje studie konečného řešení této lokality s cílem území revitalizovat a vytvořit tzv. zelený val s filtračním efektem proti vznikajícímu prachu [20].



*Obrázek 3: Speciální separační linka na odvalu Heřmanice [20].*

### 3 PŮDNÍ SYSTÉM

Půda je svrchní část zemské kůry, která je prostoupená vzduchem, vodou a organismy. V podstatě se jedná o produkt přeměny minerálních a organických látek. Je strukturně organizovaná, taktéž poskytuje životní prostředí rostlinám, živočichům a člověku. Minerální část půdy pochází ze zvětrávání skalních úlomků a sekundárních minerálů např. železa, manganu a jílových minerálů. Organická část půdy je tvořena živými organismy, humusem čili odumřelou rostlinnou částí a koloidním humusem, který vznikne rozkladem odumřelé rostlinné části působením půdních mikroorganismů. Půda se vytváří v procesu pedogeneze.

Pedogeneze neboli půdotvorný proces je soubor různorodých fyzikálních, chemických a biologických procesů probíhajících v půdách, jež podmiňují příslušné složení a vlastnosti půdní hmoty. Zmíněné procesy zahrnují rozklad organických a minerálních sloučenin a tvorbu nových sloučenin, dále zahrnují odnášení různých látek z půdní hmoty a přínos látek nových.

K nejdůležitějším znakům pedogeneze, které souvisí s chováním těžkých kovů v půdě, patří:

- chemické zvětrávání – uvolňování kovů z původního materiálu,
- přemísťování a akumulace půdních částic, které adsorbují kovy (např. oxidy, jíly a organická hmota).

Zvětrávání je proces, při kterém dochází k působení fyzikálních, chemický či biologických procesů na obnaženou horninu. Zvětrávání se podílí i na vzniku půdy. U fyzikálního působení jde o dlouhodobé narušování horniny, což následně vede k erozi a přetváření celého rázu krajiny. Rychlost zvětrávání závisí na mnoha faktorech, např. na složení horniny, na klimatických podmínkách apod. U chemického působení je podstatná voda, která sama iniciuje reakce (hydrolýzu, hydrataci, rozpouštění atd.) a také odnáší vzniklé produkty. U biologických procesů jde o působení živých organismů, zejména mikroorganismů reagujících s horninami, čímž vyvolají jejich biochemický rozklad. Nejběžnějším příkladem je rozklad lišejníkem, který je rozšířený po celé zemi. Lišejník v rámci svého života, neustále uvolňuje do země kyseliny, které následně rozruší celistvost

horniny, což má za následek vznik půdy. Dalším způsobem narušení masívu je kořenovým systémem, který se dostane do puklin horniny a zevnitř ji narušuje.

Mezi půdou a rostlinstvem existuje velmi úzký vztah, kdy jedna složka doplňuje tu druhou. Půda rostlinám slouží pro růst, biodegradaci a recyklaci odumřelé biomasy. Z půdy zase rostliny svými kořeny přijímají vodu, kyslík a minerální látky, které potřebují pro růst. Kořeny rostlin uvolňují do půdy oxid uhličitý a vylučují organické sloučeniny, které přispívají k činnosti mikroorganismů na rozhraní mezi půdou a kořeny, které se nazývá rhizosféra.

Půda je systém, který má sklon ke krátkodobému kolísání hodnoty pH a redoxních podmínek. Podléhá také změnám, jež jsou způsobeny proměnlivými okolními faktory např. změny teploty, počasí. Každá tato změna ovlivňuje vlastnosti půdy a formu biodostupnosti kovů [16, 17].

### **3.1. Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost kovů**

Dle chemického složení dané půdy a stupni jejího hospodářského využití, může půda vykazovat specifické chemické vlastnosti, které ovšem nejsou určovány dle původu a okolních parametrů, ale jsou velmi citlivými ukazateli úrovně hospodářského využití.

K nejdůležitějším vlastnostem půdy, které ovlivňují biodostupnost a mobilitu kovů, patří hodnota pH čili acidita půdy společně s jejími redukčními, oxidačními a sorpčními vlastnostmi.

#### **3.1.1 Hodnota pH půdy a půdní reakce**

Hodnota pH vyobrazuje, zda se půda či jiný vzorek pohybuje v kyselé či zásadité oblasti. Hodnota pH půdy je ovlivnitelná různými chemickými látkami, ať už přítomnými v půdě (např. uhličitany) nebo uměle dodávanými (např. při vápnění). Může se rovněž měnit při lokálních změnách probíhajících v půdě (např. při změně vlhkosti, při které dochází ke zvyšování hodnoty pH vyluhováním bází). Při nižší vlhkosti půdy dochází k poklesu hodnoty pH především v důsledku vypařování a usazování solí na povrchu půdy.

V případě neutrální či zásadité půdy jsou nejdostupnějšími živinami Ca, Mg, P, N aj. V kyselé půdě budou nejdostupnější Mn, Fe, Al, Cu aj. Při vysoké hodnotě pH je snížena přijatelnost stopových prvků. Při nízké hodnotě pH je zpomalován růst rostlin a to

fytotoxickým působením hliníku v půdním roztoku, dále se zpomaluje činnost mikroorganismů a žížal, což vede ke zhoršení struktury půdy [23, 24].

Základní fyzikálně-chemickou vlastností půdy je půdní reakce. Je nejvýznamnějším faktorem, který má vliv na vlastnost půdy. Půdní reakce má přímý vliv na sorpci, dostupnost a mobilitu živin a kovů v půdě, jelikož ovlivňuje jejich rozpustnost a schopnost vytvářet komplexy kovů a půdních částic. Půdní reakce je určena koncentrací vodíkových kationtů v půdní pórové vodě, která je v dynamické rovnováze se záporně nabitým povrchem přítomných půdních částic. Již zmíněné vodíkové kationty se v půdním roztoku slučují s molekulami vody za vzniku hydroxoniových ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) iontů, což lze popsat následující rovnicí 1:



U půdní reakce rozeznáváme tři typy, a to aktivní ( $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$ ), potenciálně výměnnou ( $\text{pH}/\text{KCl}$  nově  $\text{pH}/\text{CaCl}_2$ ) a potenciálně hydrolytickou ( $\text{H}_a$ ;  $\text{mmol H}^+ / 100 \text{ g}$  půdy).

Půdní reakce aktivní ( $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$ ) je dána volně disociovanými vodíkovými kationty ( $\text{H}^+$ ), které se nachází v půdním roztoku. Zdrojem těchto kationtů jsou minerální kyseliny a kyselé soli. Typickým znakem aktivní reakce je její proměnlivost v čase, obděláváním, hnojením či klimatickými změnami (za deště jsou hodnoty výrazně vyšší). Také zásadně ovlivňuje biochemické procesy a příjem živin organismům. Stanovení aktivní půdní reakce se provádí měřením  $\text{H}^+$  ve vodním výluhu půdy nebo suspenzi půdy potenciometrickou metodou [25]. Výsledky se vyhodnotí na základě tabulky 3.

*Tabulka 3: Kritéria pro vyhodnocení aktivní půdní reakce [26].*

Výluh 1:5		Výluh 1:2,5	
<b>pH/H<sub>2</sub>O</b>	<b>Reakce</b>	<b>pH/H<sub>2</sub>O</b>	<b>Reakce</b>
<5,4	Silně kyselá	<4,9	Silně kyselá
5,5-6,4	Středně kyselá	4,9–5,9	Kyselá
6,5-6,9	Slabě kyselá	6,0–6,9	Slabě kyselá
7,0	Neutrální	7,0	Neutrální
7,1-7,5	Slabě alkalická	7,1–8,0	Slabě alkalická
7,6-8,3	Středně alkalická	8,1–9,4	Alkalická
>8,4	Silně alkalická	>9,4	Silně alkalická

V případě měření hodnoty pH v terénu se používá pH metr nebo terénní sady za pomoci indikátorů, které se nakapou přímo do vzorku nebo výluhu, hodnota pH je tak stanovena kolorimetricky. Jako indikátor lze použít síran barnatý ( $\text{BaSO}_4$ ), který poslouží jako flokulant a výluh vyčeří, tento síran je neutrální a měření neovlivní.

Půdní reakci lze také měřit podle pufrací oblasti a ukazatelů, na kterých je závislá, viz tabulka 4 [26].

Tabulka 4: Pufrací oblasti půd [26].

Rozsah pH/ $\text{H}_2\text{O}$	Pufrací oblast
6,2-8,6	Uhličitany, rozpouštění uhličitanu vápenatého
5,0-6,2	Silikátů, zvětrávání a uvolňování živin
4,2-5,0	Kationtové výměnné kapacity, vymývání bazických kationtů ze sorpčního komplexu (Ca, Mg)
3,8-4,2	Hliníku, rozpouštění hydratovaných oxidů hliníku, snížení dostupnosti makroelementů (Ca, Mg, P, K)
3,2-3,8	Hliníku a železa
<3,2	Železa, pufrování protonů oxidy železa, v půdním roztoku vysoké koncentrace Al, Fe a $\text{H}^+$

Výměnná půdní reakce (pH/KCl nově pH/ $\text{CaCl}_2$ ), která je méně časově proměnlivá a z dlouhodobého sledování více vhodná. Půdní reakce je charakterizována jako schopnost půdy změnit hodnotu pH roztoků elektrolytů. Tato reakce je tvořena adsorbovanými ionty  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , které výměnou za bazické kationty neutrálních solí, mohou v průběhu reakce přejít do roztoku. Výměnná půdní reakce pH/KCl má na rozdíl od aktivní půdní reakce nižší hodnoty pH, obvykle o 0,5. Postup je obdobný jako u aktivní půdní reakce, ovšem místo destilované vody se použije roztok neutrální soli, dříve používaný KCl, nyní  $\text{CaCl}_2$ . Výsledky se vyhodnotí na základě tabulky 5 [25].

Tabulka 5: Kritéria pro vyhodnocení reakce potencionálně výměnné [26].

Hodnota výměnné pH/KCl	Půdní reakce
<4,5	Extrémně kyselá
4,6–5,0	Silně kyselá
5,1–5,5	Kyselá
5,6–6,5	Slabě kyselá
6,6–7,2	Neutrální
7,3–7,7	Alkalická
>7,7	Silně alkalická



U potenciálně hydrolytické půdní reakce ( $H_a$ ) dochází k úplnému vytěsnění veškerých iontů  $H^+$ , a to i ze sorpčních komplexů. K vytěsnění se používá octan sodný ( $CH_3COONa$ ), sůl kyseliny octové nebo octan vápenatý  $[(CH_3COO)_2Ca]$ , vápenatá sůl kyseliny octové. Tato reakce vyjadřuje schopnost půdy měnit reakci roztoků hydrolyticky štěpitelných solí. Stanovení potencionálně hydrolytické půdní reakce se provádí titrační metodou jako hydrolytická acidita  $H_a$ . Výsledky jsou uváděny v mmol na 100 g nebo mmol  $kg^{-1}$ .

Jelikož u stanovení vyluhování protonů ze vzorku roztokem neutrální soli ( $CaCl_2$ ), se nepodaří odstranit ze sorpčního komplexu všechny protony  $H^+$ , užívá se k úplnému vytěsnění všech vázaných protonů hydrolyticky alkalické soli octanu (sodného nebo vápenatého). Sůl se v roztoku štěpí a vzniká tak slabá kyselina octová ( $CH_3COOH$ ) a silně disociovaná zásada, což lze znázornit následujícím vztahem viz rovnice 2:



Takto vzniklý kyselý roztok vytěsní ze sorpčního komplexu pevně vázané protony, jelikož v roztoku dochází k neutralizaci. Koncentrace protonů je nízká a tak další mohou přecházet do roztoku, což lze znázornit následujícím vztahem viz rovnice 3:



Následnou titrací kyseliny octové ( $CH_3COOH$ ) hydroxidem sodným ( $NaOH$ ) se stanoví potenciálně hydrolytická půdní reakce v mmol  $kg^{-1}$ . Výpočet se provede dle následující rovnice 4:

$$H_a = V \cdot f \cdot M_{NaOH} \cdot \frac{1000}{m} \cdot K \quad \text{Rovnice 4}$$

kde je:

$f$  faktor odměrného roztoku  $NaOH$ ,

$M$  molarita odměrného roztoku  $NaOH$  v  $g \text{ mol}^{-1}$ ,

$M$  navážka vzorku v g,

$K$  korekční faktor pro octan sodný je 1,75.

$V$  objem spotřebovaného odměrného roztoku hydroxidu sodného v ml, který lze vypočítat dle rovnice 5:

$$V = \frac{S}{T} \cdot 1000 [\%]$$

Rovnice 5

kde je:

S.....okamžitý obsah výměnných bazických kationtů, T.....maximální sorpční kapacita výměnných bazických kationtů vzorku půdy, viz kapitola 6.1.

K zhodnocení hydrolytické acidity  $H_a$  lze použít kategorizaci dle Borůvky, viz tabulka 6 [26].

Tabulka 6: Hodnocení výměnné acidity a hydrolytické acidity [27].

Acidita	Výměnná acidita $V_a$ mmol na 100 g	Hydrolytická acidita $H_a$ mmol na 100 g
<b>Velmi silná</b>	>1,14	>1,37
<b>Silná</b>	1,14–0,57	1,37–0,92
<b>Střední</b>	0,56–0,40	0,91–0,63
<b>Mírná</b>	0,39–0,23	0,62–0,29
<b>Slabá</b>	<0,23	0,28–0,17
<b>Velmi slabá</b>	-	<0,17

### 3.1.2 Oxidačně redukční potenciál (ORP)

Jisté rizikové kovy se vyskytují ve více oxidačních stupních, zejména to jsou Fe, Mn, Cu, Pb, Hg, As. Obecně platí, že čím vyšší je oxidační číslo prvků, tím je méně rozpustný.

Oxidačně redukční potenciál (ORP) popisuje to, že prostředí je ochotno elektrony přijímat tak i dodávat. Hodnota ORP se udává v jednotkách milivolt (mV). Redoxní rovnováha je regulována činností volných iontů. Značí se, jako hodnota pE tj. záporný logaritmus činnosti iontů anebo jako  $E_h$  tj. elektrodový potenciál. Převodní faktor mezi těmito dvěma hodnotami je znázorněn následujícím vztahem viz rovnice 6 [28]:

$$E_h(\text{mV}) = 59,2 \text{ pE}$$

Rovnice 6

Hodnoty elektrodového potenciálu se v krajních případech pohybují při silně redukčních podmínkách kolem 200 mV a při oxidačních podmínkách mohou dosahovat hodnot až 750 mV. Určením tohoto potenciálu jsou zjišťovány přítomné redukční a oxidační podmínky prostředí. Faktory, které ovlivňují redox potenciál jsou přítomnost vody, množství organického materiálu, aktivita kořenových systémů a přítomnost edafonu. Redukční a oxidační podmínky, lze zjistit i podle barvy půdy. Například hnědá či červená

barva naznačuje probíhající oxidační proces. Zato šedá až modrozelená barva u půdy dlouhodobě podmáčené, tj. glejové, vzniká redukcí  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ . K hlavním redukční procesům v půdě patří např. hnití, tvorba methanu, vodíku a denitrifikace při anaerobních podmínkách. U oxidačních procesů jsou nejvýznamnější mineralizace, nitrifikace, oxidace aminokyselin při aerobních podmínkách [16].

Oxidačně redukční podmínky se významně podílí při přeměně organických i anorganických sloučenin, tak i při půdotvorných procesech. V případě půdotvorných procesů se jedná o vertikální směr, který je ovlivněn přítomností půdní vody a půdního kyslíku v jednotlivých vrstvách. Významná je závislost mezi ORP a hodnotou pH. Čím nižší je hodnota pH tím vyšší je redox potenciál. Například alkalické půdy mají hodnotu ORP okolo 700 mV, za to bazické půdy mají hodnotu ORP okolo 500 mV. Je tedy vhodné při měření ORP měřit i hodnotu pH.

Měření hodnot ORP se provádí potenciometricky pomocí kalomelové či platinové elektrody. Jelikož je ORP jev dynamický, který je závislý na vlhkosti vzorku, teplotě, hodnotě pH, obsahu  $\text{NO}_3^-$  a biologické aktivitě, jeho hodnoty se neustále mění.

Jelikož neexistuje žádná jednotná metodika měření, tudíž ani parametry, dle kterých by byla hodnota ORP vyhodnocena, uvádí řada autorů jiné hodnoty rozdělení redox potenciálu do jednotlivých intervalů viz tabulka 7 a 8.

Tabulka 7: Dělení ORP dle Dvorníka [29].

<b>+600 až +700 mV</b>	<b>+400 až +600 mV</b>	<b>+350 mV</b>	<b>+250 mV</b>	<b>0 mV</b>
Maximálně aerobní podmínky	Normální aerace	Počátek denitrifikace	Hranice oxidačních a redukčních poměrů	Redukce síranů na sulfidy

Tabulka 8: Dělení ORP dle Borůvky [27].

<b>+420 až +800 mV</b>	<b>0 až +450 mV</b>	<b>-300 až 0 mV</b>
Dostatek $\text{O}_2$ , aktivní oxidace, nitrifikace, rychlý rozklad organické hmoty	Hypoxie, redukce $\text{FeOH}_3$ , $\text{NO}_3^-$ , pomalý rozklad organické hmoty	Anoxie, rozklad anaerobní fermentací, redukce síranů, tvorba metanu a vodíku

### 3.1.3 Sorpční vlastnosti

Nejdůležitější chemické procesy, které v půdě probíhají, a tím ovlivňují biodostupnost a mobilitu kovů v půdě, jsou spojeny s přechodem kovových iontů mezi

pevnou fází a půdním roztokem. Takhle tyto procesy ovlivňují příjem kovů kořenovým systémem rostlin, tzn., upravují koncentraci kovových iontů a komplexů v půdním roztoku. Adsorpce čili ulpívání jedné fáze na druhé, tzn. kovových iontů na pevné fázi, je ovlivňována např. výměnnou sorpcí kationtů nebo specifickou adsorpcí [16].

Výměna kationtů probíhá mezi půdním roztokem a jílovými minerály (příp. huminovými kyselinami). Tato výměna je závislá na vlastnostech půdy, koncentraci iontů a iontové síle, teplotě půdy, hodnotě pH půdního roztoku aj. Při výměně kationtů mezi půdním roztokem a sorpčním půdním komplexem dochází za určitých podmínek k rovnovážnému stavu. Změnou složení a změnou koncentrace prvků v půdním roztoku, tzn. vlivem hnojení, mineralizací organických hnojiv aj., se rovnovážný stav naruší. Aby došlo k obnovení narušeného rovnovážného stavu, musí kationty přecházet z půdního roztoku do sorpčního komplexu a naopak. Tato výměna kationtů probíhá mezi jednovaznými a vícevaznými ionty. Dochází k ní mezi ionty o stejné vaznosti ( $K^+ - NH_4^+$ ,  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ ) nebo o různé vaznosti ( $Ca^{2+} - K^+$ ,  $Mg^{2+} - NH_4^+$ ). V případě, že výměna probíhá mezi kationty se stejným oxidačním číslem, pak platí, že při dosažení rovnovážného stavu je vzájemný poměr adsorbovaných kationtů adekvátní jejich vzájemnému poměru v půdním roztoku. Jestliže dochází k výměně mezi kationty o různém oxidačním čísle, tak se uplatní iontová síla půdního roztoku. Zde také platí zásada, že intenzivněji jsou adsorbovány ionty o vyšším oxidačním číslem. Tato intenzita závisí na jejich hydratačním obalu, který je tím větší, čím menší je velikost iontů [30, 31].

Adsorpce je proces ulpívání rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu). Adsorpce se dělí na:

- fyzikální,
- chemickou.

Při fyzikální adsorpci jsou molekuly vázány na povrch tuhé látky slabými fyzikálními van der Waľovými silami, které působí mezi všemi druhy částic. Z tohoto důvodu není fyzikální adsorpce specifická a působí na celém povrchu pevné látky. Při chemické adsorpci (také chemisorpce) se hromadí částice atomů či molekul kapaliny, plynu na povrchu pevné látky a to mezipovrchovými přitažlivými silami [32].

### 3.1.4 Konduktivita

Konduktivita neboli elektrická vodivost, udává schopnost látky vést elektrický proud. Pokud má látka vysokou hodnotu konduktivity je dobrým vodičem. U polovodičů je důležitá závislost konduktivity na teplotě. Konduktivita je přímo závislá na geometrickém tvaru vodiče, na jeho průřezu  $S$  a nepřímo závislá na jeho délce  $l$ , což lze znázornit následujícím vztahem viz rovnice 7 [33]:

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad \text{Rovnice 7}$$

Abychom mohly tyto vlivy nějakým způsobem eliminovat, zavádí se tzv. měrná vodivost. Značí se řeckým písmenem  $\kappa$ , základní jednotkou je  $S \cdot m^{-1}$ . Pro výpočty se používá jednotka menší a to  $mS \cdot m^{-1}$ . Výsledná hodnota měření udává míru zasolení půd. Hodnoty zasolení půd jsou znázorněny v tabulce 9 [34].

Tabulka 9: Hodnocení zatížení půd solemi. (převzato a upraveno [35]).

$\kappa_{25}$ $\mu S \cdot cm^{-1}$	Vlastnosti půdy
<30	Většina zemědělské půdy, minimální zatížení solemi
30–60	Minerálně bohatá půda
60–120	Půda s bohatým substrátem, zvýšený obsah solí
>120	Vysoké zatížení půdy solemi s možnými negativními účinky na růst rostlin

### 3.2. Původ kovů v půdním systému

Hlavní prvky nacházející se v zemské kůře jsou (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P) a zastupují přes 99 % z celkového množství prvků, přítomných v zemské kůře. Zbylé prvky z periodické soustavy prvků jsou pojmenovány jako stopové prvky. Jejich průměrná koncentrace je menší než  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  [28]. Stopové prvky zahrnují kovy, polokovy, nekovy i radionuklidy. Toxicita esenciálních a neesenciálních prvků se odvíjí od jejich koncentrace, hodnoty pH a ORP. Mezi esenciální mikronutrienty (stopové prvky), které jsou výživou pro vyšší rostliny, patří měď, železo, mangan, zinek aj [36].

Půdní systém se skládá z mnoha stopových prvků různého původu. Jsou to:

- litogenní prvky – pocházejí přímo z litosféry Země,
- pedogenní prvky – vznikají půdotvornými procesy přímo v půdě,
- antropogenní prvky – v půdním systému se vyskytují přirozeně v určité koncentraci, avšak vlivem antropogenní činnosti dochází ke zvyšování jejich koncentrace v jednotlivých složkách životního prostředí. Za jejich vznikem stojí lidská aktivita [16, 37].

## 4 CHARAKTERISTIKA MONITOROVANÝCH RIZIKOVÝCH KOVŮ

Rizikové kovy nebo také toxické kovy jsou jakékoliv kovy či polokovy, které představují hrozbu pro životní prostředí. Termín „rizikové kovy“ vznikl s odkazem na škodlivé účinky kadmia, rtuti a olova, jejichž společným znakem byla vyšší hustota, než má železo. Toto označení se dnes používá i pro další podobně toxické kovy či polokovy, jako je například arsen, a to bez ohledu na jejich hustotu.

Jisté kovy jako je např. měď či zinek mohou být pro lidské tělo potřebné a prospěšné, ovšem ve větším množství poškozují zdraví. Jsou způsobitelné k tomu, aby vázaly látky, z nichž se skládají těla živých organismů (strukturní bílkoviny, enzymy či nukleové kyseliny) a tak ovlivňovaly jejich funkčnost. Příznaky přijetí rizikového kovu do těla se liší především podle druhu kovu a dávky, kterou tělo dostalo. Obecně řečeno, dlouhodobé vystavení se těžkým kovům může mít pro organismus karcinogenní účinky či poškozovat nervovou a oběhovou soustavu [38].

Z hlediska kontaminace půdy rizikovými kovy představují tyto kovy velkou ekologickou zátěž v životním prostředí. Například od kontaminace organickými sloučeninami, nejsou rizikové kovy úplně rozložitelné a jejich odolnost se postupem času moc nemění [26].

### 4.1. Vanad

V přírodě se vanad vyskytuje poměrně hodně. Ovšem ne jako samostatný prvek, ale pouze ve sloučeninách. Vanad je na vzduchu stálý, s vodou, hydroxidy a se zředěnými kyselinami nereaguje. Je velmi odolný proti účinkům koroze mořské vody, ve které se nachází o koncentraci  $0,002 \text{ mg l}^{-1}$  [39, 40].

Vanad se získá jako vedlejší produkt při získávání jiných prvků, jako je uran či železo. Zdrojem vanadu jsou fosilní paliva a to výhradně v oxidačním stupni IV (vanadyl), dále je obsažen v ropě v podobě iontu  $\text{VO}^{2+}$ , z které se získá procesem rektifikace ropy, což je proces rozdělování složek směsi. Jeho největší zastoupení je v kanadské a venezuelské ropě. Antropogenním zdrojem je metalurgický průmysl v produkci  $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  vanadu. Největší využití má vanad v hutnictví (85–95 %). Vanad se také používá jako přísada do oceli a různých dalších slitin, kde zlepšuje mechanické

vlastnosti. V neposlední řadě slouží také při syntéze a produkci organických sloučenin [41, 42].

Vanad vyskytující se v půdě je závislý na výskytu matečného materiálu. Celosvětově se jeho koncentrace udává v rozmezí 69–320 mg kg<sup>-1</sup>. V lehké půdě se vyskytuje velmi málo, jeho výskyt je vázán na hydratované oxidy železa a rovněž na půdní organickou hmotu. Nejvíce je zastoupen v kyselé půdě ve formě VO<sup>2+</sup> [43].

Vanad se do systému rostlin dostává z půdy, kde se ukládá v důsledku antropogenní činnosti. Jeho přenos do rostlinstva je poměrně snadný a jeho koncentrace se pohybuje okolo 2 mg kg<sup>-1</sup> [43, 44].

## 4.2. Chrom

Chrom je stříbrný, lesklý a kujný kov. Důležitou vlastností je jeho mimořádně nízká aktivita a vysoká chemická odolnost. Chrom se pomalu rozpouští v neoxidujících minerálních kyselinách (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl), nebude se rozpouštět v lučavce ani v HNO<sub>3</sub>. Nejčastější výskyt chromu je v oxidačním stupni III, který je velmi stabilní, najde se také v oxidačním stupni 0 a VI. Chrom do oxidačního stupně II má redukční vlastnosti, zato oxidační stupeň větší než III má oxidační vlastnosti. Chrom je v normálních podmínkách velmi stálý a chemicky odolný, za vyšších teplot přímo reaguje s halogeny, se sírou se slučuje při dosažení teplot nad 1 000 °C [41, 45, 46].

Přírodním zdrojem chromu je minerál chromit či krokoit dále je obsažen v minerálech obsahující hliník, který doprovází. Ve stopovém množství se může nacházet v granátu, ilmenitu a magnetitu. Antropogenním zdrojem chromu bývá atmosférická depozice z elektrických pecí, průmyslová odpadní voda z metalurgie, kožedělnictví, z povrchové úpravy kovů a textilního průmyslu, také látky obsažené v chladicích okruzích, čištění kotlů a velmi silně znečištěná voda z hydraulické dopravy popílku. Chrom se využívá k výrobě nerezových ocelí, pro žáruvzdorné účely, díky jeho vysoké teplotě tání a chemické inertnosti. Dále je nezbytný pro výrobu chemikálií, které se používají v katalyzátorech, pigmentech a vrtných výplachích [41, 45, 47].

Koncentrace chromu v půdě se pohybuje v širokém rozmezí, od stopových hodnot do cca 250 mg kg<sup>-1</sup>. Chrom se může do půdy, tak i do podzemní vody dostat únikem ze špatně zabezpečených skládek a následná toxicita chromu se projeví sníženými výnosy na



zasazené půdě. Při úniku popílku z elektrárny spalující uhlí se  $\text{Cr}^{3+}$  naváže na půdní částice, z toho důvodu se malá část chromu dostane do podzemní vody. Pokud se chrom dostane do vodního prostředí, naváže se na nečistoty a klesne ke dnu. Naproti tomu se  $\text{Cr}^{6+}$  stává už při nepatrném množství toxickým pro vodní organismy. Mobilita chromu v půdě podléhá sorpčním podmínkám půdy, obsahu jílu, oxidu železa a organických látek [45, 48].

Největší koncentrace chromu jsou v kořenovém systému rostlin, jen malé procento se nachází v nadzemní části rostlin. Koncentrace chromu u vyšších rostlin byla pozorována pouze na velmi znečištěné půdě. Vysoká koncentrace chromu se u rostlin projeví chlorózou mladých rostlin, inhibicí růstu nerovnováhou živin a poškozením kořenového systému [49].

### 4.3. Nikl

Nikl je stříbrně bílý, tvrdý, kujný, tažný a také feromagnetický kov. Nikl je dobře odolný na vzduchu i ve vodě. Nikl je nerozpustný ve vodě a  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dobře rozpustný ve zředěné  $\text{HNO}_3$  a slabě rozpustný v  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Velmi dobře vede teplo a elektřinu. Oxidační stupeň I a III se u niklu vyskytují výjimečně a jsou nestabilní ve vodných roztocích. Nejběžněji se vyskytuje v oxidačním stupni 0 a II. Nejčastější species je  $\text{Ni}^{2+}$  ve vodě rozpustných sloučeninách [41, 50, 51].

Přírodním zdrojem niklu v atmosféře jsou aerosoly z mořské hladiny, půdní prach, lesní požáry a rafinérie ropy a plynu. U antropogenních zdrojů je to odpadní voda z barevné metalurgie a povrchové úpravy kovů, těžba a zpracování niklu, zemědělství. Nikl se vlivem antropogenní činnosti dostává do povrchové vody a následně se adsorbuje v sedimentech anebo půdních částicích a stává se tak imobilním. Jeho hlavní využití je při výrobě nerezových ocelí, výrobě slitin, baterií, katalyzátorů, pokovování aj. Další využití je v metalurgii, chemickém a potravinářském průmyslu [50, 52].

Speciace niklu v půdě a půdním roztoku závisí na zdroji a mineralogii částic, které se usazují v půdě, v závislosti na historickém využití krajiny a přirozeně se vyskytujících ligandů huminových kyselin, křemene a hydroxidů železa a manganu. V kyselé půdě bývá značně mobilnější a může projít až do podzemní vody. Jestliže je nikl vázán na hydroxidy železa či manganu stává se pro biotu nedostupným. Koncentrace niklu v půdě je ovlivňována hodnotou pH. Čím kyselejší je prostředí, tím menší je koncentrace niklu. Nejvyšší obsah niklu bývá v ultra jemných horninách [41, 50].

#### 4.4. Měď

Měď je barvou červený prvek, měkký tažný a houževnatý. Na vlhkém vzduchu jej překrývá vrstva zásaditých uhličitů, tvořících zelenou barvou. Měď se slučuje s halogeny, kyslíkem, sírou, selenem a tellurem. Měď se vyskytuje v oxidačních stupních I, II a zřídka také v oxidačním stupni III, který je nestabilní a snadno se redukuje na sloučeniny měďnaté [53].

Přirozeným zdrojem mědi je zvětrávání hornin, jeho výskyt je v různých nerostech ve formě sulfidů. Dalším zdrojem jsou sopečné výbuchy, rozklad biomasy, lesní požáry apod. Antropogenními zdroji mědi jsou slévárenský průmysl, hutní provoz zpracovávající horniny obsahující měď, výroba železa a oceli, sekundární tavení mědi, spalování fosilních paliv apod. Sloučeniny mědi se používají k výrobě pigmentů, smaltů, katalyzátorů, umělých vláken apod. V zemědělství jsou používány pesticidy a fungicidy, které obsahují sloučeniny mědi [53, 54].

V životním prostředí, zejména půdě, se měď vyskytuje v takové koncentraci, která je závislá na složení matečné horniny. Měď je vázána na organické látky a jílové částice, z toho důvodu se nachází na povrchu a s hloubkou koncentrace klesá. Průměrná koncentrace mědi v zemské kůře je 60 ppm. Z větší části se měď vyskytuje v rudách ve formě sulfidů, dále ve formě uhličitů a oxidů. Lze ji najít taky jako čistý kov. V půdě je velmi dobře sorbována, proto její nadměrné hromadění v rostlinách není možné.

Největší koncentrace mědi je v kořenovém systému rostlin. Koncentrace mědi v rostlinách se pohybuje v rozmezí 1–50  $\mu\text{g g}^{-1}$  sušiny. Vyšší nároky na koncentraci mědi v půdě mají obiloviny zejména ječmen, oves, pšenice. Dále to jsou ovocné stromy a špenát. Při nedostatku mědi je nižší tvorba semen a u obilovin se zvyšuje poměr mezi zrnem a slámou. Měď je esenciální stopový prvek, v malém množství se uplatňuje jako mikroživina pro rostlinstvo hlavně ve formě  $\text{Cu}^{2+}$ . Je soustředěna v chloroplastech a má velký význam na metabolické procesy rostlin. V pletivu se vytvářejí ionty mědi, komplexy s bílkovinami a dalšími biopolymery. Dále v rostlině plní funkci katalytického prvku a je nezbytná pro metabolismus dusíku [51, 53, 55].

#### 4.5. Arsen

Arsen je ocelově šedý, křehký a krystalický polokov spolu se třemi alotropními formami žluté, šedé a černé. Nejběžnější oxidační stupně arsenu jsou – III, 0, III a V.

Toxicita arsenu se odvíjí od jeho oxidačního stupně, ve kterém se vyskytuje. Jeho výskyt je ryze ve formě celistvých, ledvinitých nebo miskovitých agregátů hydrotermálního původu a v početném množství minerálu. Jsou to např. realgar, arzenopyrit, lolingit, lautit, alarsit aj. Výskyt již zmíněných sloučenin arsenu, je závislý na hodnotě pH a redoxních podmínkách v daném místě [41, 43, 56].

Zdroj arsenu v půdě bývá přisuzován antropogenní činností zhruba ve 40 %, zbylých 60 % jsou přírodní pochody. Přírodním zdrojem je sopečná činnost s produkcí až 17 000 t rok<sup>-1</sup>, zvětrávání nebo biologické aktivity. K antropogenním zdrojům patří různé průmyslové procesy, těžba, tavení, také zemědělská činnost či spalování uhlí. Tavení mědi je hlavní antropogenní producent arsenu (cca 40 % celkového množství arsenu). Spalováním se uvolní cca 20 % celkového množství arsenu, s tím, že vedlejší produkt spalování je popílek, který obsahuje také arsen v důsledku srážení těkavých As na povrchu částic. Při dobývání rudní žíly se sulfidickými minerály hrozí rozptýl větrem. Arsen je také obsažen v pesticidech a fosfátových čisticích prostředcích. Arsen se užívá k hubení parazitů ve veterinární medicíně. Přidává se do speciálních skel a keramiky, je také součástí elektronických komponentů (diody, laserová technologie). Používá se i v případech ohňostrojů či světelných filtrů [41, 57].

Arsen spolu s jeho sloučeninami se vyskytují prakticky ve všech složkách životního prostředí. Jeho výskyt v přírodě je přirozený a v malých koncentracích, které nepoškozují organismus. V litosféře se udává koncentrace v rozmezí 1,56–6,0 mg kg<sup>-1</sup>, v půdě bývá koncentrace v rozmezí 2–10 mg kg<sup>-1</sup> a v zemědělské půdě až okolo 600 µg g<sup>-1</sup>. Arsen obsažený v půdě bývá ve dvou formách (As<sup>III</sup>, As<sup>V</sup>). Jedna forma se váže na organické sloučeniny, druhá na anorganické sloučeniny. V aerobních podmínkách se vyskytuje v oxidačním stupni pět, v anaerobních podmínkách je to oxidační stupeň tři.

Příjem arsenu z půdy je kořenovým systémem rostlin. Množství přijatého arsenu závisí na rhizosféře, která vyvolává změny v okolním prostředí. Jde např. o složení půdních složek a změny v půdě. Koncentrace arsenu v rostlinách se udává v rozmezí 0,001–1,0 mg kg<sup>-1</sup>. Při koncentraci od 3–10 mg kg<sup>-1</sup> se stává pro rostliny toxický. Pokud se koncentrace arsenu v půdě zvyšuje, automaticky roste i v rostlinných pletivech. Arsen je schopen snížit aktivitu enzymů což vede k jejich zpomalení či zástavě. Viditelnými příznaky jsou černohnědé nekrotické skvrny na listech, žloutnutí kořenů a vadnutí mladých listů [41, 43].

#### 4.6. Kadmium

Kadmium je bílý, lesklý, měkký a značně tažný kov. Na vzduchu jej překrývá vrstva zásaditých oxidů, za vyšších teplot reaguje s halogeny. Snadno se rozpouští v kyselinách, v případě zředěné kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) probíhá reakce kadmia za vývoje vodíku, v koncentrované kyselině sírové za vývoje oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ), ve zředěné kyselině dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) za vývoje oxidu dusného ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [58].

Zdrojem kadmia je především průmysl, kde se používá při výrobě plastů a akumulátorů, dále odpadní vody po rafinaci zinku či znečištění prostředí po spalování pohonných hmot a olejů. V zemědělství jde o používání fosfátu, který je přírodního původu, použití čistírenských kalů či pesticidů. Hlavní využití kadmia je v povrchovém pokovování jiných kovů proti korozi, k výrobě lehkotavitelných slitin, slitina kadmia a zlata se používá ve šperkařství s názvem zelené zlato [43, 58].

V životním prostředí se kadmium vyskytuje ve formě minerálů. Kadmium se získává jako vedlejší produkt při rafinaci. Řadí se mezi nejnebezpečnější látky, jelikož velmi snadno vstupuje do potravního řetězce, z půdy do rostlin projde 70 %, z ovzduší do rostlin projde 20–40 %. Přijaté kadmium se jen velmi obtížně a zdlouhavě vylučuje z organismu, přičemž se nejvíce koncentruje v ledvinách a játrech [43, 59].

Výskyt kadmia v půdě je v různých podobách. Vyskytuje se např. v minerálech, či organických sloučeninách. Pokud obsah kadmia při zvětrávání horniny nepřesáhne hodnotu  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  potom kadmium přechází do roztoku. Z toho lze usoudit, že limitující faktor bude chemické složení matečné horniny. Rozpustnost kadmia závisí na mnoha půdních faktorech. Například rozpustnost kadmia klesá se stoupající hodnotou pH. Z tohoto důvodu není kadmium mobilní v alkalické půdě. Největší koncentrace kadmia je v prvních 5 cm půdního profilu, se zvyšující se hloubkou jeho koncentrace klesá [60].

Hlavním příjmem kadmia u rostlin je kořenový systém, v menší míře je příjem listy z atmosféry. Určujícím faktorem je potom koncentrace volného kadmnatého kationtu ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Pokud jde o povolené množství kadmia, hodnota se pohybuje v rozmezí  $0,03\text{--}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  v sušině [43, 61, 62].

#### 4.7. Olovo

Olovo je modrobílý, v řezu lesklý a měkký kov. Povrch olova velmi rychle překrývá vrstva oxidu. Vyskytuje se v oxidačním stupni II a IV. Při zvýšené teplotě se přímo slučuje s bromem, fluorem, chlorem, jodem, sírou, selenem, tellurem a poloniem. Olovo se v kyselinách nerozpouští, kromě horké zředěné kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) a kyseliny octové, ve které je velmi dobře rozpustné ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) [63].

Jeho hlavním zdrojem je průmysl např. strojírenský, chemický a hutnický. Dalším zdrojem uvolnění olova do životního prostředí je spalování fosilních paliv. V minulosti byl velký problém při spalování olovnatého benzínu. Olovo, které bylo uvolněno z výfuku ve formě malých částíček, se usazovalo v blízkosti dopravních komunikací. Dnes již tento zdroj není, tak závažný s uvedením bezolovnatého benzínu na trh. Dalším způsobem kontaminace půdy olovem je atmosférická depozice [43, 64].

Olovo se vyskytuje napříč celým životním prostředím a patří mezi málo mobilní prvky, rozpustnost klesá se zvyšující se hodnotou pH. Povolená koncentrace v půdě se pohybuje v rozmezí od 2–300  $\text{mg kg}^{-1}$ . Při měření olova v půdním profilu bude největší koncentrace v prvních 5 cm a s hloubkou bude klesat [43].

S rozpustností také souvisí jeho příjem kořenovým systémem rostlin, tedy v zásadité půdě bude příjem značně menší než v půdě kyselé. Hlavním úložištěm olova jsou kořeny rostlin, v nadzemní části jsou koncentrace malé, byť je kontaminace půdy vysoká. Sorpci olova, lze ovlivnit sorpčními vlastnostmi huminových kyselin (jejich rozpustnost se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH). Přípustná koncentrace olova v těle rostliny je 0,2–0,5  $\text{mg kg}^{-1}$  sušiny [43, 65].

## 5 SEKVENČNÍ EXTRAČNÍ ANALÝZA (SEA)

Hlavní podmínkou rizikovosti kovů pro jednotlivé složky životního prostředí a organismy v něm žijící je jeho mobilita. Ke zjištění této mobility rizikových kovů se používá sekvenční extrakční analýza (SEA).

Sekvenční extrakční analýza (SEA) je složitějším typem selektivní či taky sekvenční extrakce. Umožňuje podrobnější informace o původu, výskytu, biologických a fyzikálně-chemických možnostech, mobilizaci a přepravě těžkých kovů. Sekvenční extrakční analýza de facto modeluje ty procesy, které mohou vznikat v přirozeném prostředí pomocí změn podmínek prostředí. Jedná se o změnu hodnoty pH, redukci z podloží a oxidaci z nadložních vrstev půdy. Podstatou analýzy je postupné působení několika loužicích činidel na vzorek půdy. V každém kroku loužení se zvyšuje síla extrakce, aby došlo k rozpuštění kovu ve vzorku půdy. Mezi loužicí činidla patří inertní elektrolyty, slabé kyseliny, redukční a oxidační činidla a silné minerální kyseliny. Výsledkem analýzy je zjištění vazeb kovů na určitou fázi půdy.

Dnes již existuje celá řada protokolů SEA, ovšem všechny vycházejí z prvotní metodiky stanovené Tessierem a jeho kolegy v roce 1979 a to stanovení v pěti krocích. SEA byla za celou dobu existence již mnohokrát modifikována. Tyto verze se liší v různých postupech analýzy, i v typech činidel a podmínek extrakce. V důsledku toho bylo nutné standardizovat postup analýzy, což navrhl referenční úřad Evropského společenství (BCR, European Community Bureau of Reference). Cílem bylo postup standardizovat a umožnit tak porovnání výsledků z jiných studií kovů v životním prostředí. Metoda BCR byla přizpůsobená na řadu pevných vzorků, a to včetně sladkovodních a slaných vodních sedimentů, tak i splaškových kalů a částic.

Charakteristika jednotlivých frakcí BCR analýzy:

- I. Frakce výměnná či frakce rozpustná ve vodě či kyselině – do této frakce se řadí kovy, které jsou poutány na povrchu půdních částic velmi slabými elektrostatickými silami. Řadí se zde i kovy vázané v karbonátech, které lze vyluhovat pomocí neutrálních či mírně kyselých roztoků např. kyselinou octovou, o nízké koncentraci. Po uvolnění tohoto kovu se stane biologicky dostupným a je schopen se dostat jak do vody, tak i potravního řetězce.

- II. Frakce redukovatelná – zde se již objevují kovy vázané, zvláště na oxidy železa a manganu. Aby se takto vázaný kov uvolnil, je třeba snížit hodnotu pH prostředí na hodnotu cca 1,5. Jako činidlo se zde použije roztok hydroxylamin hydrochloridu ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ). V přírodě, lze tyto kovy uvolnit pomocí mikroorganismů.
- III. Frakce oxidovatelná – v této frakci se objevují silné vazby kovů a to na sulfidech nebo organické hmotě. Organická hmota se v aerobním prostředí rozkládá a kovy se uvolňují do prostředí, k extrakci se použije peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), který zabrání vzniku oxidů manganu a železa. Posléze se ještě přidá komplexotvorné rozpouštědlo, z důvodů readsorpce kovů. V životním prostředí se s tímto setkáme u resuspenzace.
- IV. Frakce reziduální – v této frakci jsou kovy biologicky nedostupné. Lze je extrahovat lučavkou královskou za zvýšené teploty [26, 66, 67].

## 6 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části jsou popsány všechny aplikované metodiky na odebraných vzorcích. Bylo zkoumáno sedm rizikových kovů – vanad, chrom, nikl, měď, arsen, kadmium, olovo. Veškeré experimenty byly realizovány v laboratoři KEI VŠB-TU Ostrava.

### 6.1. Odběr a úprava vzorků

Veškeré experimenty byly prováděny na již odebraných vzorcích v rámci projektu TERDUMP ve spolupráci VŠB-TUO a Główny Instytut Górnictwa, Katowice. Jednalo se o průzkum termicky aktivních hald na obou stranách společné hranice.

Po transportu do laboratoří byly odebrané vzorky z plastových nádob vyjmuty, rovnoměrně rozprostřeny na čisté papíry a při laboratorní teplotě cca 21 °C sušeny za občasného promíchání, z důvodu vzniku plísní ve spodní části.

Pro analytické přístroje bylo třeba výrazně upravit zrnitostní frakci vzorků, proto byly vzorky síťovány přes nerezová síta Retsch na zrnitostní frakci 2 mm.

Pro přípravu výluhu půdního vzorku bylo naváženo 10 g vzorku, který byl následně převeden do PE láhve o objemu 100 ml a přelit 50 ml kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) o koncentraci 2,0 mol  $\text{l}^{-1}$ . Takto připravené vzorky pak byly třepány (míchány) na třepačce IKA KS 4000i control po dobu 30 minut a rychlosti míchání 210 ot.  $\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí této doby se vzorky nechaly odstát po dobu 24 h s otevřeným víčkem PE láhve, z důvodu nevytvoření anaerobního prostředí. Posléze byl výluh zfiltrován a kapalný filtrát byl použit pro následnou analýzu sledovaných kovů.

### 6.2. Metodiky stanovení a vyhodnocování výsledků

Po určitém stupni vysušení vzorků bylo provedeno **stanovení sušiny**, což je hmotnostní podíl tuhých látek ve vzorku, který se získá sušením za určitých podmínek, výsledek je vyjádřen v %. Na odpařovací misku bylo odebráno určité množství vzorku, následně se zvážilo a nechalo sušit po dobu 2 h a teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti vzorku v sušárně MEMMERT. Takto vysušené vzorky pak byly uchovávány v exsikátoru.



Sušina byla vypočtena dle následujícího vztahu, viz rovnice 8:

$$\text{sušina1} = \frac{(m_c - m_a)}{(m_b - m_a)} \cdot 100 \quad \text{Rovnice 8}$$

kde je:

$m_a$  hmotnost misky v g,

$m_b$  hmotnost misky se vzorkem před sušením v g,

$m_c$  hmotnost misky se vzorkem po vysušení v g.

Z fyzikálních parametrů byla u vzorků měřena konduktivita, oxidačně redukční potenciál (ORP), hodnota pH, kationtová výměna (CEC), výměnná acidita (EA) a bazická saturace (BS).

Elektrolyty, elektricky nabitě částice, rozpustné ve vodě byly extrahovány v poměru vzorek:voda 1:5 a následně stanoveny na základě zvýšení specifické elektrické vodivosti extraktu výluhu po filtraci dle ČSN EN 13038 (836211) Pomocné půdní látky a substráty - Stanovení elektrické konduktivity [69]. **Stanovení elektrické konduktivity** dle ČSN ISO 11265 (836210) Kvalita půdy. Stanovení elektrické konduktivity [70]. K laboratornímu měření se používal laboratorní konduktometr WTW inoLab Cond.

**Hodnota pH** byla stanovena dle ČSN ISO 10390 (836221) Kvalita půdy – Stanovení pH a stanovení výměnné kapacity bylo provedeno dle ČSN EN ISO 14254 (836223) Kvalita půdy – Stanovení výměnné acidity ve výluzích chloridem barnatým [71, 72]. K laboratornímu měření se používal laboratorní pH metrem inoLab® pH 7110.

Ke stanovení hodnoty **oxidačně redukčního potenciálu** (ORP) byl použit multimetr MP-6 (Hach Lange). Výsledná hodnota ORP byla měřena v jednotkách  $mV_H$ , tudíž byla již vztažena k potenciálu standardní vodíkové elektrody.

**Hydrolytická půdní reakce** ( $H_a$ ), byla vypočtena dle následujícího vztahu, viz rovnice 9–11:

$$H_a = \frac{(a \cdot f \cdot c_{NaOH}) \cdot 1\,000 \cdot K}{g} \quad \text{Rovnice 9}$$

kde je:

$H_a$  hydrolytická půdní reakce v  $mmol\ kg^{-1}$ ,

$a$  množství NaOH spotřebované k titraci v ml,

$f$  factor NaOH (1,08),

$M$  molarita roztoku NaOH v  $mol\ l^{-1}$ ,

K korekce na octan sodný (1,75),

1 000 přepočet na 1 000 g půdy,

g navážka vzorku v g.

Získané hodnoty hydrolytické půdní reakce pak byly hodnoceny na základě kritérií uvedených v tabulce 10 [25].

Tabulka 10: Hodnocení hydrolytické půdní reakce [25].

$H_a$ $\text{mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$	Hodnocení
>1,37	Velmi silná
1,37–0,92	Silná
0,92–0,63	Střední
0,63–0,29	Mírná
0,29–0,17	Slabá
<0,17	Velmi slabá

**Okamžitý obsah výměnných bazických kationtů (S)** byl vypočten dle následující rovnice 10:

$$S = \frac{[(a \cdot f_1 - b \cdot f_2) \cdot M \cdot 1000]}{g} \quad \text{Rovnice 10}$$

kde je:

S okamžitý obsah výměnných bazických kationtů v  $\text{mmol kg}^{-1}$ ,

a množství HCl spotřebovaného ke stanovení v ml,

$f_1$  faktor HCl (1),

b množství spotřebovaného k titraci,

$f_2$  faktor NaOH (1,08),

M molarita roztoku v  $\text{mol l}^{-1}$ ,

1 000 přepočet na 1 000 g půdy,

g navážka vzorku v g.

Získané hodnoty okamžitého obsahu výměnných bazických kationtů pak byly hodnoceny na základě kritérií uvedených v tabulce 11.

Tabulka 11: Hodnocení okamžitého obsahu výměnných bazických kationtů lesních půd [25].

S ( $\text{mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ )	Obsah výměnných bazických kationtů
>31,5	Velmi vysoký

19–31,5	Vysoký
6,5–19	Střední
2,5–6,5	Nízký
<2,5	Velmi nízký

**Maximální sorpční kapacita výměnných bazických kationtů T** byla vypočtena dle následující rovnice 11:

$$T = H_a + S$$

Rovnice 11

Získané hodnoty pak byly hodnoceny na základě kritérií uvedených v tabulce 12.

*Tabulka 12: Hodnocení maximální sorpční kapacity výměnných bazických kationtů [25].*

<b>T</b> <b>mmol·100 g<sup>-1</sup></b>	<b>Sorpční kapacita</b>
>35	Velmi vysoká
25–35	Vysoká
12,5–25	Střední
8–12,5	Nízká
<8	Velmi nízká

Pro metodu sekvenční extrakční analýzy (SEA) byl použit **standardizovaný třístupňový postup BCR**. Pro analýzu byl navážen 1 g vzorku do centrifugačních zkumavek. Postup analýzy měl tři kroky, kde každý krok trval 16 h. Po tuto dobu byly navážené vzorky centrifugovány, z důvodu oddělení pevné a kapalné fáze. Centrifuga jela po dobu 20 min při 3 000 ot/min. Celý postup je přehledně uveden v následující tabulce 13.

*Tabulka 13: Sekvenční extrakce stopových prvků ve vzorku půdy [26]*

<b>Krok</b>	<b>Izolované frakce</b>	<b>Činidlo</b>	<b>Objem ml</b>	<b>Teplota °C</b>	<b>Doba extrakce</b>
1	Výměnná frakce a frakce navázaná na uhličitany	0,11 M CH <sub>3</sub> COOH	40	22 ± 5	Třepání 16 h
2	Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn (redukovatelná frakce)	0,1 M NH <sub>2</sub> OH·HCl okyselené 2M HNO <sub>3</sub>	40	22 ± 5	Třepání 16 h
3	Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy (oxidovatelná frakce)	8,8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 2	10	22 ± 5	Vyluhování 1 h
		1 M NH <sub>4</sub> OAc, pH = 2	50	85 ± 2	Vyluhování 1 h
				22 ± 5	Třepání 16 h

Pro analýzu obsahu jednotlivých rizikových kovů byl použit výluh z jednotlivých kroků BCR metody a výluh v kyselině dusičné (HNO<sub>3</sub>) o koncentraci 2,0 mol l<sup>-1</sup>. Obsah

stopových prvků ve výluzích sekvenční extrakční analýzy byly stanoveny hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, X Series II, Thermo Scientific, Německo) s použitím příslušných interních standardů (Astapol, Analytika Praha). Všechny výluhy byly před analýzou zředěny tak, aby celkový obsah rozpuštěných solí nepřekročil koncentraci  $2 \text{ g l}^{-1}$  [26].

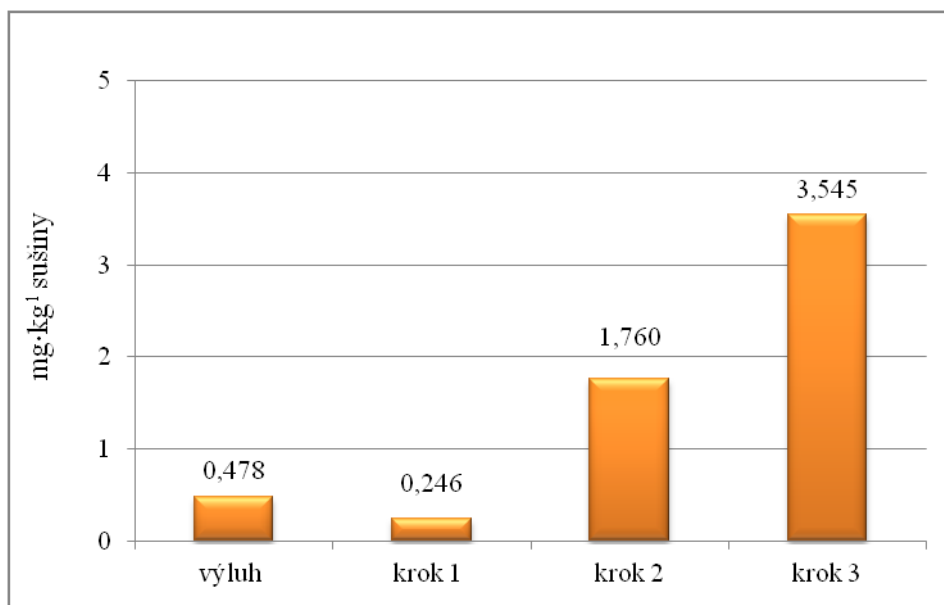
## 7 VÝSLEDKY

V této kapitole jsou vyhodnoceny výsledky a grafy z analytických prací získaných v praktické části. Pro vyhodnocení výsledků byl použit Microsoft Office Excel. Všechny naměřené hodnoty byly zapsány do tabulek a následně graficky vyhodnoceny. Uvedené výsledky jsou aritmetickým průměrem třech naměřených hodnot.

### 7.1. Vyhodnocení chemických parametrů

V této kapitole jsou vyhodnoceny výsledky z měření chemických parametrů. Jsou, zde uvedeny obsahy jednotlivých rizikových kovů ve vzorku půdy, a to ze stanovení výluhu a tříkrokové sekvenční extrakční BCR analýzy. Ačkoliv se doporučuje poslední (reziduální) frakci rozložit lučavkou královskou, tento krok již proveden nebyl.

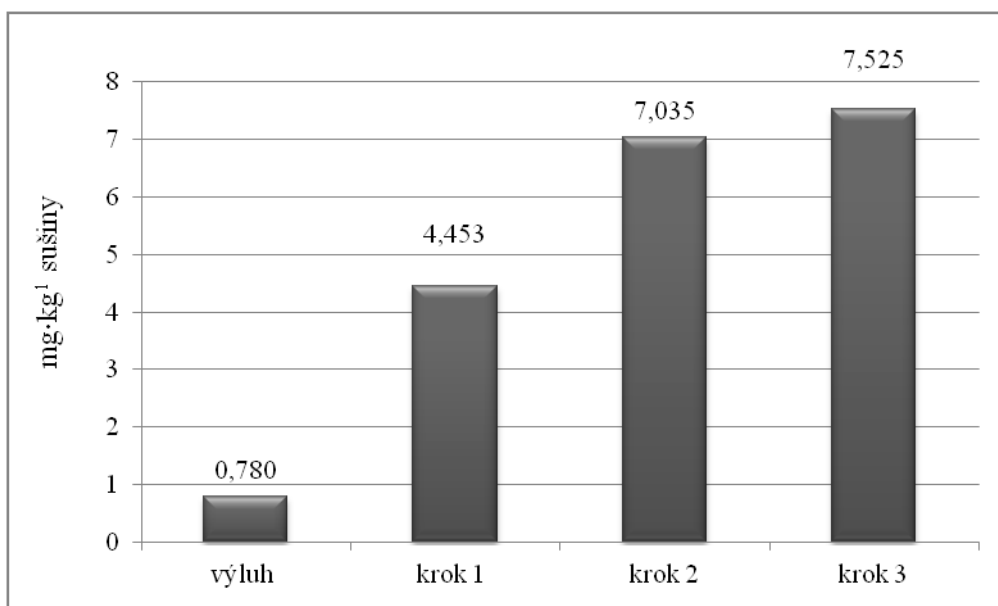
**Obsah vanadu** se ve stanoveních pohyboval od 0,246 do 3,545 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota (3,545 mg kg<sup>-1</sup> sušiny) byla zjištěna u oxidovatelné frakce (III. krok). Nejnižší naměřenou hodnotou se vyznačovala frakce výměnná (I. krok) s hodnotou 0,246 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu vanadu ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 5



Obrázek 4: Grafické znázornění obsahu vanadu – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

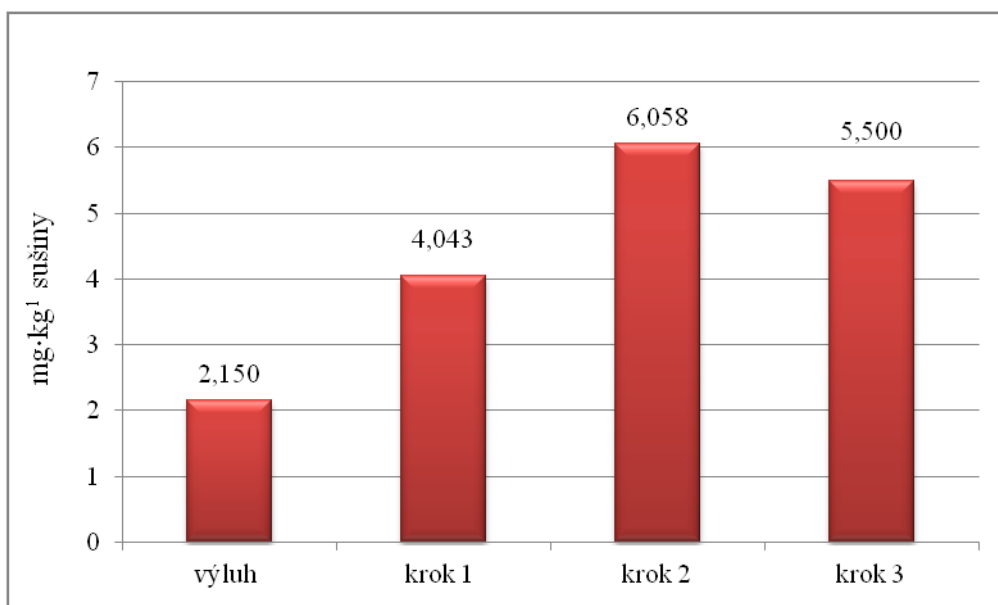
**Obsah chromu** se ve stanoveních pohyboval od 0,780 do 7,525 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla u oxidovatelné frakce (III. krok), kdy činila 7,525 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnižší naměřená hodnota byla u výluhu s hodnotou 0,780 mg·kg<sup>-1</sup> sušiny.

Grafické znázornění obsahu chromu ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 6.



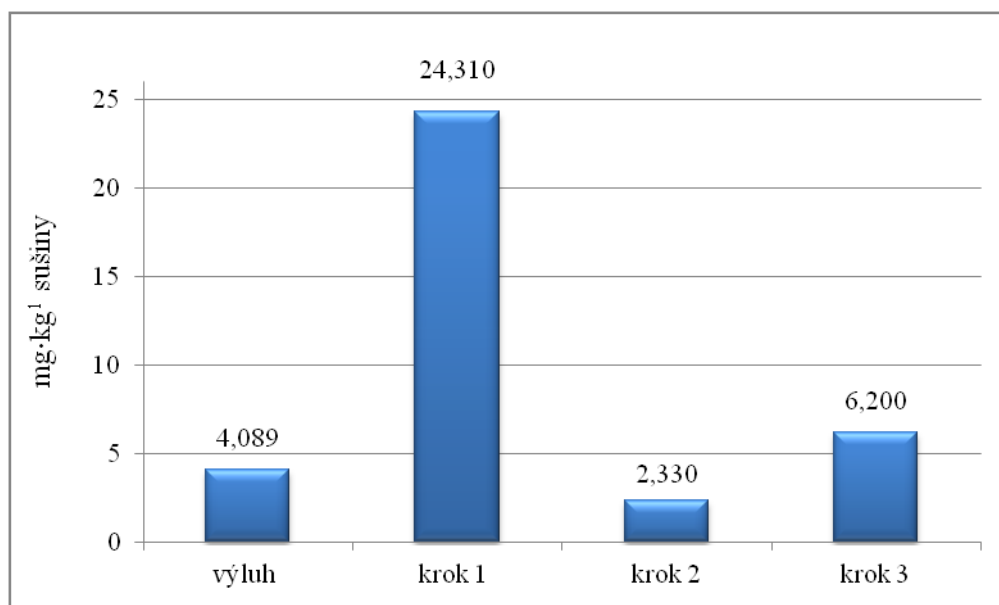
Obrázek 5: Grafické znázornění obsahu chromu – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

**Obsah niklu** se ve stanoveních pohyboval od 2,150 do 6,058 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla redukovatelné frakce (II. krok), kdy činila 6,058 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnižší naměřená hodnota byla u výluhu s hodnotou 2,150 mg·kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu niklu ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 7.



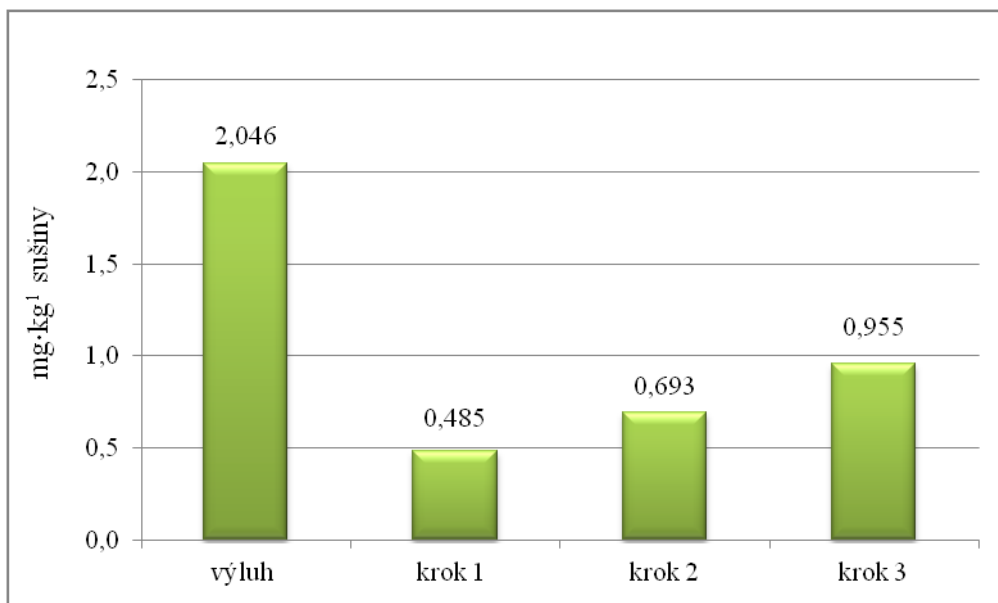
Obrázek 6: Grafické znázornění obsahu niklu – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

**Obsah mědi** se ve stanoveních pohyboval od 2,330 do 24,310 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla u frakce výměnné (I. krok), kdy činila 24,310 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnížší naměřenou hodnotou se vyznačovala frakce redukovatelná (II. krok) s hodnotou hodnoty 2,330 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu mědi ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 8.



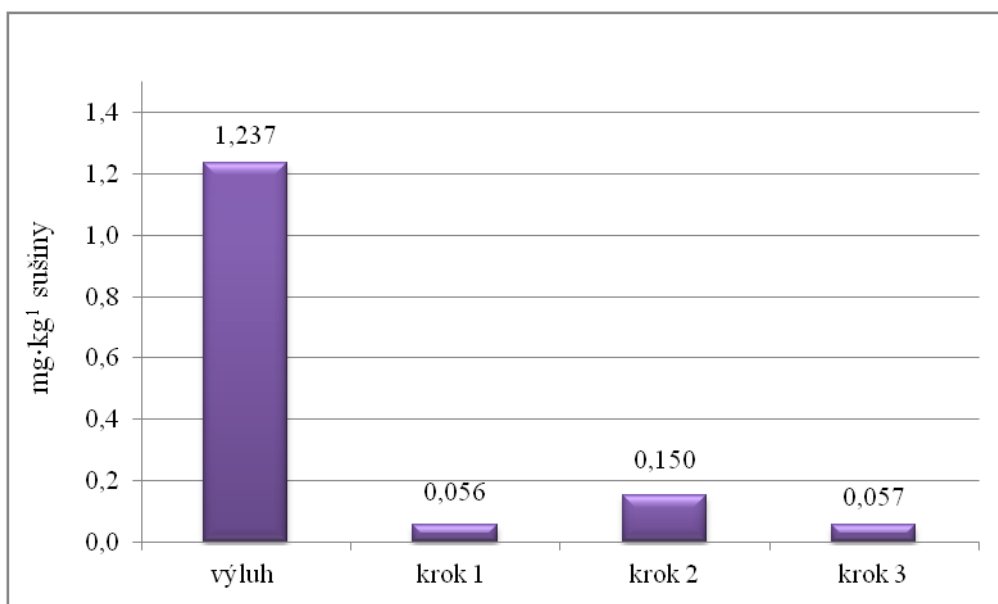
Obrázek 7: Grafické znázornění obsahu mědi – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

**Obsah arsenu** se ve stanoveních pohyboval od 0,485 do 2,046 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla u výluhu, kdy činila 2,046 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnížší naměřenou hodnotou se vyznačovala frakce výměnná (I. krok) s hodnotou 0,485 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu arsenu ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 9.



Obrázek 8: Grafické znázornění obsahu arсенu – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

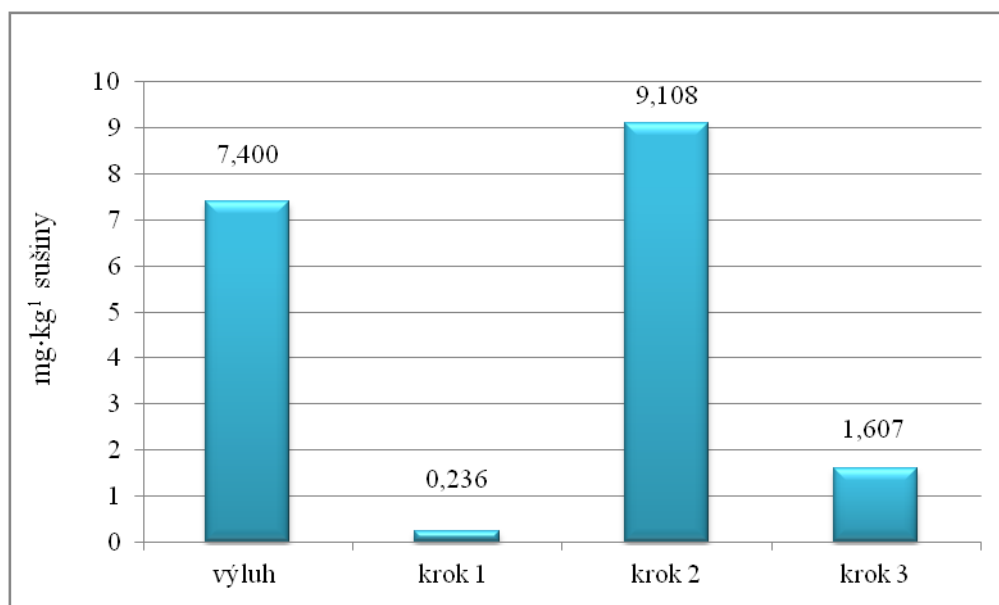
**Obsah kadmia** se ve stanoveních pohyboval od 0,056 do 1,237 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla u výluhu, kdy činila 1,237 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnižší naměřená hodnota byla u frakce výměnné (I. krok) s hodnotou 0,056 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu kadmia ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 10.



Obrázek 9: Grafické znázornění obsahu kadmia – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice



**Obsah olova** se ve stanoveních pohyboval od 0,236 do 9,108 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejvyšší naměřená hodnota byla redukovatelné frakce (II. krok) kdy činila 9,108 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Nejnížší naměřená hodnota byla u frakce výměnné (I. krok) s hodnotou 0,236 mg kg<sup>-1</sup> sušiny. Grafické znázornění obsahu olova ve vzorku půdy z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 11.



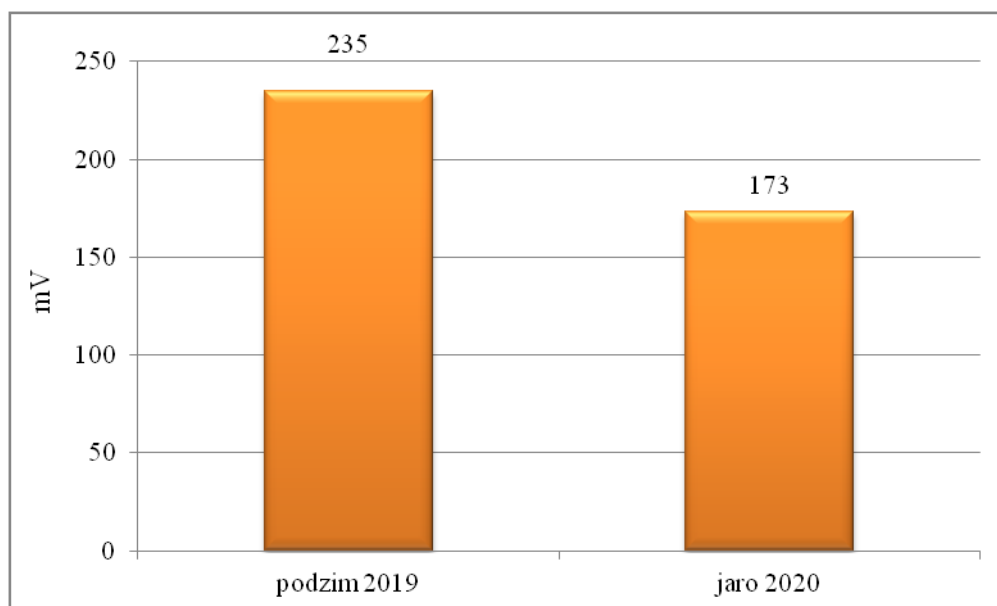
Obrázek 10: Grafické znázornění obsahu olova – půdní výluh a BCR analýza na odvalu Heřmanice

## 7.2. Vyhodnocení fyzikálních parametrů

V této kapitole jsou vyhodnoceny výsledky z měření fyzikálních parametrů. Jsou, zde uvedeny výsledky oxidačně redukčního potenciálu, konduktivity, půdních reakcí, obsahu výměnných bazických kationtů, dále stupňů nasycenosti sorpčního komplexu a maximum sorpční kapacity výměnných bazických kationtů. Získané výsledky jsou znázorněny v grafech.

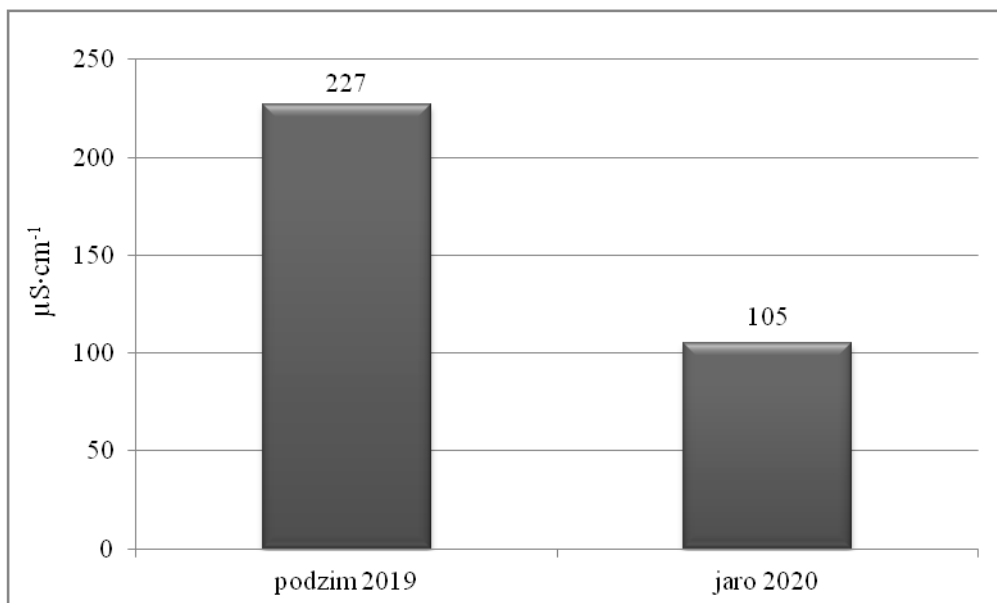
**Oxidačně redukční potenciál (ORP)** ve sledovaném období nabyl hodnot +235 mV a +173 mV. V průměru nabyla hodnota ORP +204 mV, což svědčí o redukčních podmínkách prostředí. Nižší hodnota (+173 mV) byla zaznamenána u vzorku odebraného na jaře roku 2020, vyšší hodnotu (+235 mV) měl vzorek odebraný na podzim roku 2019. Dle naměřených výsledků ORP, které se pohybovaly okolo hodnoty 200 mV, lze soudit, že vzorky se pohybují spíše v redukčních podmínkách dle tabulky 7, viz kapitola 3.1.2. Oxidačně redukční potenciál (ORP). Půdy, lze označit jako hypoxické čili s nedostatkem kyslíku, kde bude docházet k redukci Fe(OH)<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a typickým jevem bude pomalý

rozklad organické hmoty. Grafické znázornění oxidačně redukčního potenciálu z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 12.



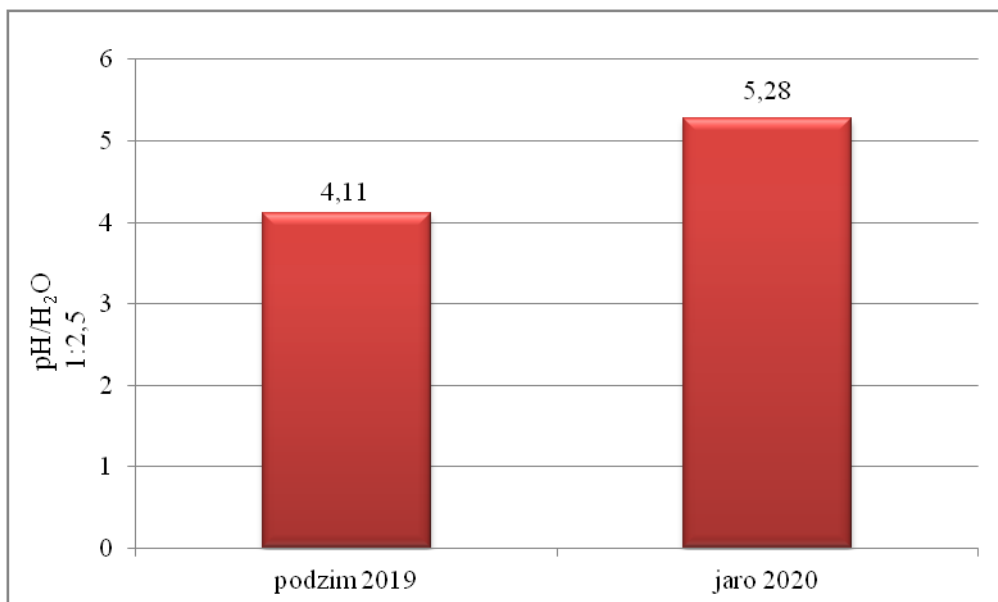
Obrázek 11: Grafické znázornění oxidačně redukčního potenciálu na odvalu Heřmanice

**Konduktivita** ve sledovaném období nabyvala hodnot  $227 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $105 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Nižší hodnota ( $105 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) byla zaznamenána u vzorku odebraného na jaře roku 2020, vyšší hodnotu ( $227 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) měl vzorek odebraný na podzim roku 2019. Dle naměřených výsledků konduktivity, lze soudit, že vzorek půdy na odvalu Heřmanice má značně vysoký obsah solí dle tabulky 9, viz kapitola 3.1.4. Konduktivita. Půda je tedy značně zatížená solemi s možným negativním účinkem na růst rostlin. Grafické znázornění konduktivity z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 13.



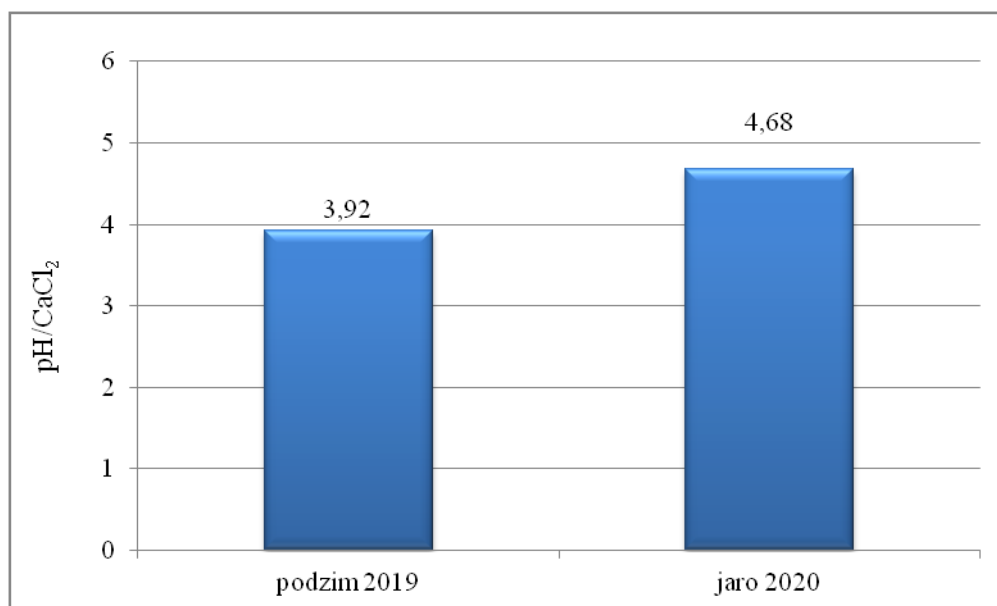
Obrázek 12: Grafické znázornění konduktivity na odvalu Heřmanice

**Aktivní půdní reakce** ( $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$ ) ve sledovaném období nabyla hodnot 4,11 a 5,28. Nižší hodnota pH (4,11) byla zaznamenána u vzorku odebraného na podzim roku 2019, vyšší hodnotu (5,28) měl vzorek odebraný na jaře roku 2020. Dle naměřených výsledků aktivní půdní reakce, lze soudit, že vzorek půdy se pohybuje spíše v kyselé oblasti. Grafické znázornění aktivní půdní reakce z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněna na obrázku 14.



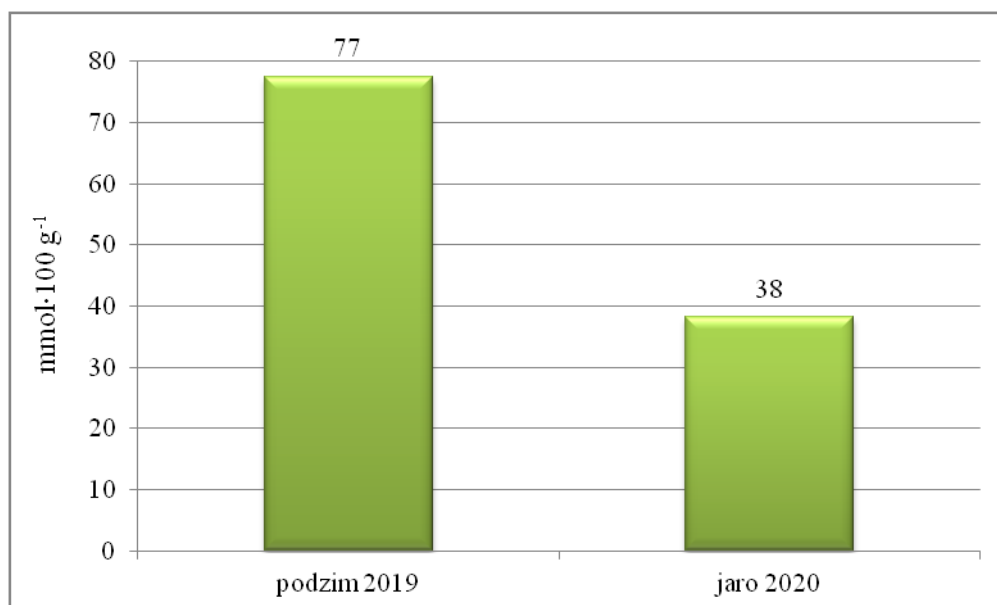
Obrázek 13: Grafické znázornění aktivní půdní reakce na odvalu Heřmanice

Z hlediska dlouhodobého sledování stavu půdy je **výměnná půdní reakce** ( $\text{pH}/\text{CaCl}_2$ ) vhodnější. Reakce ve sledovaném období nabyla hodnot 3,92 a 4,68. Nižší hodnota pH (3,92) byla zaznamenána u vzorku odebraného na podzim roku 2019, vyšší hodnotu (4,68) měl vzorek odebraný na jaře roku 2020. Dle naměřených výsledků, lze soudit, že vzorek půdy se pohybuje spíše v kyselé oblasti. Grafické znázornění výměnné půdní reakce z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněna na obrázku 15.



Obrázek 14: Grafické znázornění výměnné půdní reakce na odvalu Heřmanice

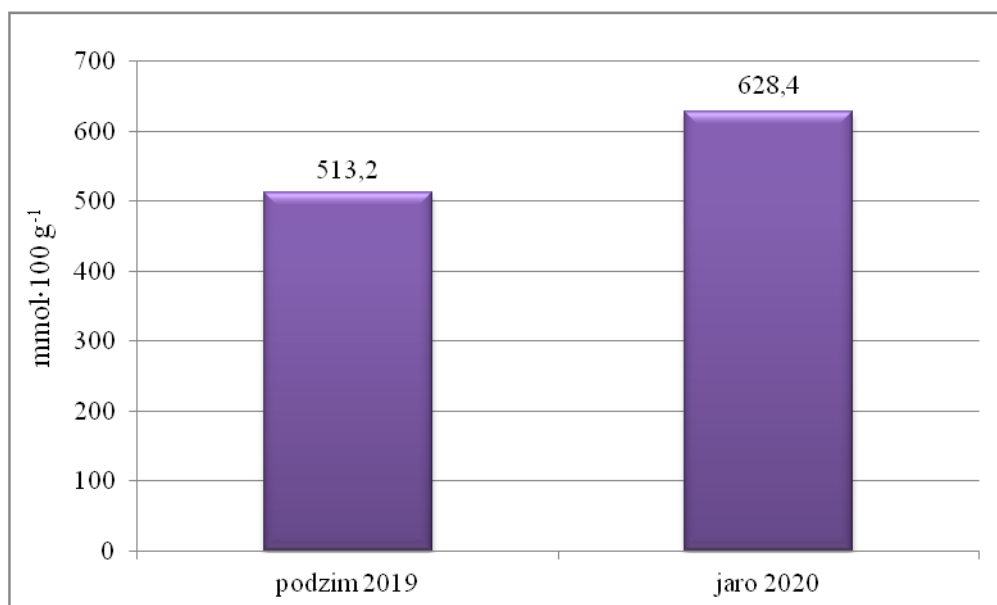
**Půdní reakce potencionálně hydrolytická** ( $\text{Ha}$ ) ve sledovaném období nabyla hodnot  $77 \text{ mmol } 100 \text{ g}^{-1}$  a  $38 \text{ mmol } 100 \text{ g}^{-1}$ . Nižší hodnota ( $38 \text{ mmol } 100 \text{ g}^{-1}$ ) byla zaznamenána u vzorku odebraného na jaře roku 2020, vyšší hodnotu ( $77 \text{ mmol } 100 \text{ g}^{-1}$ ) měl vzorek odebraný na podzim roku 2019. Dle naměřených výsledků je hydrolytická acidita velmi silná. Výsledné hodnoty mnohonásobně překračují hodnoty dle tabulky 6, viz kapitola 3.1.1. Hodnota pH půdy a půdní reakce. Vysoké hodnoty vypovídají o vysokém obsahu jílové frakce a humusových látek ve vzorku půdy. Grafické znázornění půdní reakce potencionálně hydrolytické z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněna na obrázku 16.



Obrázek 15: Grafické znázornění půdní reakce potencionálně hydrolytické na odvalu Heřmanice

**Obsah výměnných bazických kationtů (S)** ve sledovaném období nabytl hodnot 513,2 mmol 100 g<sup>-1</sup> a 628,4 mmol 100 g<sup>-1</sup>. Nižší hodnota (513,2 mmol 100 g<sup>-1</sup>) byla zaznamenána u vzorku odebraného podzim roku 2019, vyšší hodnotu (628,4 mmol 100 g<sup>-1</sup>) měl vzorek odebraný na jaře roku 2020. Dle naměřených výsledků je obsah výměnných bazických kationtů velmi vysoký. Výsledné hodnoty mnohonásobně překračují hodnoty dle tabulky 11, viz kapitola 6.2. Metodiky stanovení a vyhodnocování výsledků.

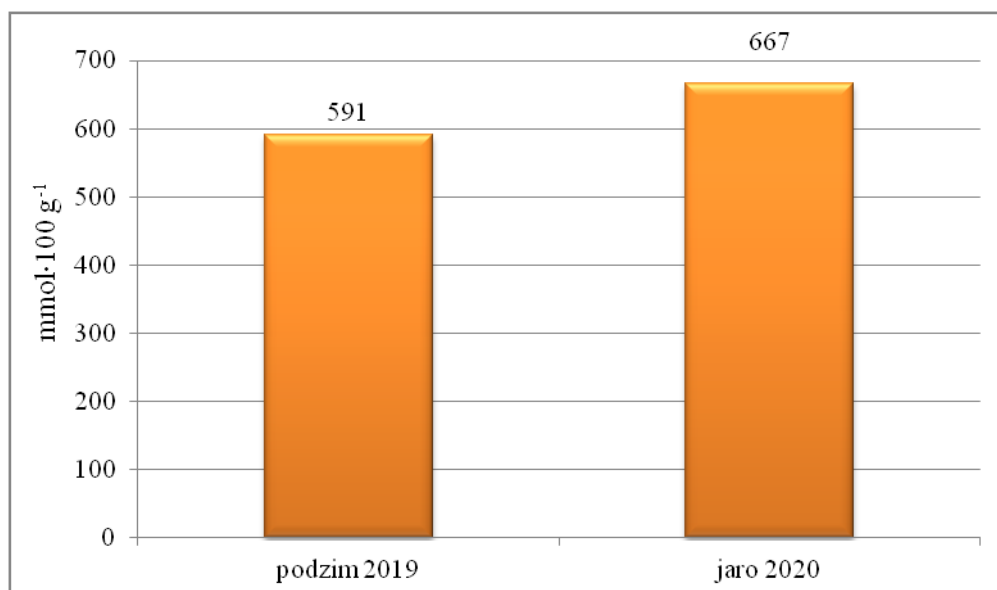
Vysoký obsah výměnných bazických kationtů (například Ca, Mg, Na, K) v iontově-výměnném komplexu půd, určuje odolnost půdy vůči kyselé depozici (acidifikaci). Platí, že čím více je v půdě bazických kationtů, tím více je odolnější, neboť může déle neutralizovat kyselý prostup z atmosféry. Grafické znázornění obsahu výměnných bazických kationtů z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 17.



Obrázek 16: Grafické znázornění obsahu výměnných bazických kationtů na odvalu Heřmanice

**Maximální sorpční kapacita výměnných bazických kationtů (T)** ve sledovaném období nabyla hodnot 591 mmol 100 g<sup>-1</sup> a 667 mmol 100 g<sup>-1</sup>. Nižší hodnota (591 mmol 100 g<sup>-1</sup>) byla zaznamenána u vzorku odebraného na podzim roku 2019, vyšší hodnotu (667 mmol 100 g<sup>-1</sup>) měl vzorek odebraný na jaře roku 2020. Dle naměřených výsledků je maximální sorpční kapacita výměnných bazických kationtů velmi vysoká. Výsledné hodnoty mnohonásobně překračují hodnoty dle tabulky 12, viz kapitola 6.2. Metodiky stanovení a vyhodnocování výsledků.

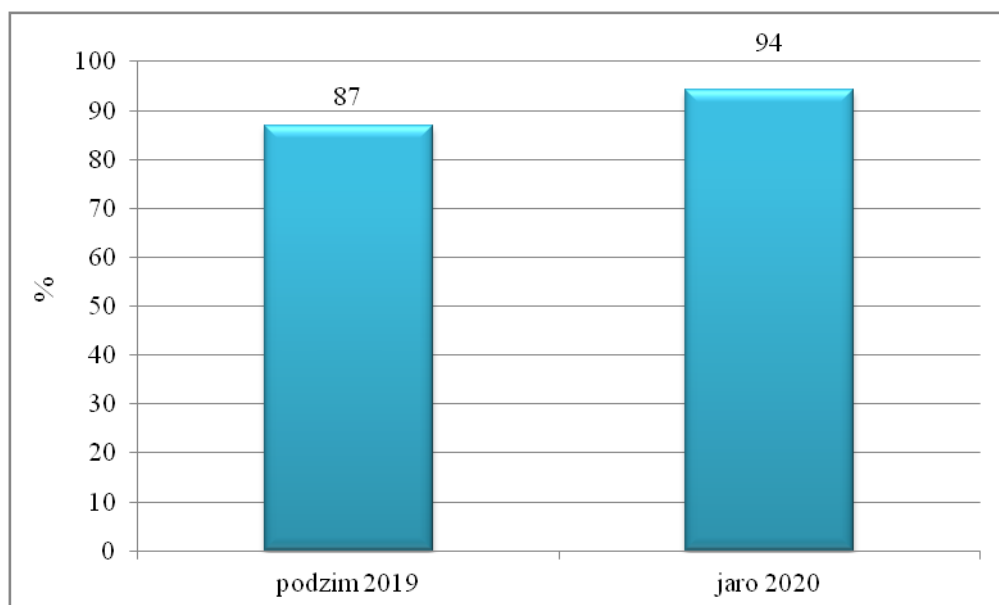
Maximální sorpční kapacita závisí zejména na množství koloidů v půdě a jejich povaze, největší sorpční kapacitu mají humusové látky (až 5000 mmol kg<sup>-1</sup>). Čím je maximální výměnná kapacita (T) vyšší, tím jsou živiny ve formě kationtů lépe chráněny před ztrátami vyplavením. Grafické znázornění maximální sorpční kapacity výměnných bazických kationtů z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněna na obrázku 18.



Obrázek 17: Grafické znázornění maximální sorpční kapacity výměnných bazických kationtů na odvalu Heřmanice

**Stupeň nasycení sorpčního komplexu (V)** ve sledovaném období nabyl hodnot 87 % a 94 %. Nižší hodnota (87 %) byla zaznamenána u vzorku odebraného na podzim roku 2019, vyšší hodnotu (94 %) měl vzorek odebraný na jaře roku 2020. Dle naměřených výsledků, lze soudit o vysoké sorpční nasycenosti vzorku.

Procentický stupeň nasycení sorpčního komplexu znázorňuje kvalitu sorpčního komplexu daného stanoviště. Půdní sorpční komplex má schopnost sorpčními silami poutat prvky, jež jsou významné pro půdotvorný proces a výživu rostlin. Je také nositelem úrodnosti půdy a tuto úrodnost si udržet. Platí, že čím vyšší je výměnná sorpční kapacita (T) a stupeň nasycenosti bázemi (V) tím vyšší je pufovitost půdy. Grafické znázornění stupně nasycení sorpčního komplexu z termicky aktivního odvalu Heřmanice je znázorněn na obrázku 19.



Obrázek 18: Grafické znázornění stupně nasycení sorpčního komplexu na odvalu Heřmanice



## 8 DISKUZE

V obecné rovině lze říci, že půdní reakce neovlivňuje pouze sorpci, ale také dostupnost a mobilitu jak živin, tak i rizikových kovů. Vzhledem k tomu, že stanovení hodnoty pH ukázalo kyselé půdní prostředí na odvale Heřmanice, je pravděpodobné, že nejdostupnějšími prvky budou Fe, Mn, Zn a Cu. Jelikož se průměrná hodnota výměnné půdní reakce pohybuje kolem hodnoty 4,3, lze se domnívat, že zde bude docházet ke zpomalování činnosti mikroorganismů a žížal, kteří mají vliv na kvalitu půdní struktury.

Hodnoty pH u aktivní půdní reakce byly 4,11 a 5,28. Tyto hodnoty odpovídají dvěma pufracní oblastem. V první oblasti s hodnotami 4,2–5,0 dochází ke kationtové výměně kapacity a vymývání bazických kationtů ze sorpčního komplexu. V druhé oblasti s hodnotami 5,2–6,0 dochází ke zvětrávání a uvolňování živin ze silikátů.

U výměnné půdní reakce byly hodnoty pH 3,92 a 4,68, což značí značně kyselou reakci. Literatura uvádí, že hodnoty naměřené při výměnné půdní reakci bývají o 0,2 až 1,0 nižší. K jevu dochází z důvodu, že spolu s protony z půdního roztoku se stanovují i vodíkové protony vázané v sorpčním komplexu.

Hodnota oxidačně redukčního potenciálu (ORP) byla okolo 200 mV. Zdejší půdy, lze označit jako hypoxické (bezokyslíkaté), bude zde docházet k redukci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  a typickým jevem bude pomalý rozklad organické hmoty. Pokud by docházelo k neustálému zvyšování oxidačně redukčního potenciálu, obsah kyslíku v půdě by stále klesal a docházelo by denitrifikačním pochodům, jelikož v rozmezí 300–400 mV ORP nastává redukce dusičnanů.

Hodnoty konduktivity zásadně ukázaly na fakt, že půda na odvale Heřmanice je silně zasolená, z důvodu výrazného překročení tabulkových hodnot. Toto zasolení bude mít silný a negativní vliv na růst rostlin, což se může projevit při rekultivaci odvalu.

Nejvyšší výsledná hodnota **vanadu** byla naměřena v oxidovatelné frakci sekvenční analýzy. Výskyt vanadu je vázán na hydratované oxidy železa a organickou hmotu. V oxidovatelné frakci došlo k rozkladu organické hmoty a uvolnění vanadu do prostředí. Podle výsledných hodnot pH je na odvale kyselé půdní prostředí a vanad je nejvíce zastoupen v kyselé půdě ve formě  $\text{VO}^{2+}$ . Přenos vanadu na rostliny je velmi snadný a jeho koncentrace se pohybuje okolo  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Nejvyšší výsledná hodnota **chromu** byla naměřena v oxidovatelné frakci sekvenční analýzy, což se shoduje s jeho vlastnostmi a tendencí se sorbovat. V oxidovatelné frakci jsou silné vazby kovů na sulfidech nebo organické hmotě. Došlo tedy k rozkladu organické hmoty a následného uvolnění chromu do prostředí. Mobilita chromu v půdě závisí na sorpčních podmínkách půdy, obsahu jílu, oxidu železa a organických látek. Kontaminovaná půda se projeví sníženými výnosy plodin. V anaerobních podmínkách dochází k redukci chromu, čím se sníží jeho mobilita a tedy i toxicita.

Nejvyšší výsledná hodnota **niklu** byla naměřena v redukovatelné frakci sekvenční analýzy. V této frakci se objevují kovy vázané zejména na oxidy železa a manganu. Z důvodu uvolnění niklu je třeba snížit hodnotu pH prostředí na hodnotu cca 1,5. V kyselé půdě je mobilita niklu výrazná a může procházet až do podzemní vody. Koncentrace niklu v půdě je ovlivňována hodnotou pH. Čím kyselejší prostředí je, tím je menší koncentrace niklu. S rostoucí hodnotou pH se projeví značná afinita k organickým látkám a dochází ke tvorbě pevných komplexů. Tomu odpovídá i vysoká hodnota obsah niklu naměřená v oxidovatelné frakci.

Nejvyšší výsledná hodnota **mědi** byla naměřena ve frakci výměnné či rozpustné ve vodě nebo kyselině sekvenční analýzy. Obsahy mědi v ostatních frakcích sekvenční analýzy byly značně nižší. Ve frakci výměnné se objevují kovy, které jsou poutány na povrchu půdních částic velmi slabými elektrostatickými silami. Tyto kovy, lze vyluhovat pomocí neutrálních či mírně kyselých roztoků. To, že se měď vyznačuje ochotou sorbovat se na jílové minerály, značí vyšší obsah mědi v třetím kroku sekvenční analýzy. Měď se v prostředí váže na organické látky a jílové částice, z toho důvodu se nachází na povrchu a s hloubkou její koncentrace klesá.

Nejvyšší výsledná hodnota **arsenu** byla naměřena ve výluhu kyselinou dusičnou. Obsah arsenu v ostatních frakcích sekvenční analýzy byl nižší a pozvolna rostl. Mobilita arsenu roste se zvyšující se hodnotou pH prostředí čili arsen nebude mobilní v kyselé půdě. Arsen je tedy odlišný od většiny rizikových prvků. Mobilita arsenu nezávisí pouze na hodnotě pH prostředí, ale také na půdním druhu, redox potenciálu, na interakci s jinými prvky aj. Prakticky je, ale mobilita arsenu ve srovnání s jinými rizikovými kovy např. kadmium či zinek velmi nízká. Půdní reakce ovlivňuje maximální sorpci arsenu v jeho

oxidačních stupních.  $\text{As}^{\text{V}}$  je nejvíce sorbován při hodnotě pH 4, ve formě  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ .  $\text{As}^{\text{III}}$  je nejvíce sorbován při hodnotě pH 7, ve formě  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

Nejvyšší výsledná hodnota **kadmia** byla naměřena ve výluhu kyselinou dusičnou. Obsah arsenu v ostatních frakcích sekvenční analýzy byl zanedbatelný. Rozpustnost kadmia klesá se zvyšující se hodnotou pH čili kadmium nebude mobilní v zásadité půdě. Největší koncentrace kadmia je v prvních pěti centimetrech půdního profilu. Kadmium se řadí mezi nejnebezpečnější kovy, snad vstupuje do potravního řetězce, přičemž se koncentruje zejména v ledvinách a játrech.

Nejvyšší výsledná hodnota **olova** byla naměřena v redukovatelné frakci sekvenční analýzy. V této frakci se objevují kovy vázané zejména na oxidy železa a manganu. Druhá nejvyšší hodnota obsahu olova byla naměřená ve výluhu kyselinou dusičnou. Olova se vyskytuje prakticky v celém životním prostředí a patří mezi málo mobilní prvky. Akumulace olova rostlinami je zvláště ojedinělá k ochotě, se kterou olovo tvoří v rhizosféře nerozpustné sulfáty, a tím se zmenšuje příjem a transport do rostlin. Rozpustnost olova klesá se zvyšující se hodnotou pH prostředí čili příjem kořenovým systémem rostlin bude vyšší v kyselé půdě. Největší koncentrace olova je v prvních pěti centimetrech půdního profilu.

Věstník Ministerstva životního prostředí udává limitní hodnoty indikátorů znečištění zemin. Jelikož je areál odvalu Heřmanice průmyslově využíván, byly výsledky srovnány s průmyslově využívaným územím dle věstníku MŽP. Například limitní hodnota vanadu je  $5\,100\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny, naměřená hodnota je  $3,545\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny. Limitní hodnota niklu je  $20\,000\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny, naměřená hodnota je  $6,058\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny. Limitní hodnota mědi je  $41\,000\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny, naměřená hodnota je  $24,310\text{ mg kg}^{-1}$  sušiny. Žádný ze stanovených rizikových kovů nepřekročil hodnoty indikátorů z věstníku Ministerstva životního prostředí

Výsledky z analýz této diplomové práce, lze porovnat s prací Ireny Owczarzyové (Vybrané potencionálně rizikové kovy na odvalu Hedvika a jejich biologická dostupnost) [26], která se zabývá stejnou problematikou. Její výzkum probíhal rovněž na termicky aktivním odvale Hedvika. Vyhodnocení fyzikálních a chemických parametrů Owczarzyové, se pohybovaly v podobných hodnotách, jaké jsem naměřila ve své diplomové práci.

Například u závěrečné práce Bc. Sarah Janštové (Studium výskytu vybraných znečišťujících látek na termicky aktivním uhelném odvalu Heřmanice) [50], která použila jinou metodu stanovení a to XRF (rentgenovou fluorescenční analýza) a FAAS (plamenovou atomovou absorpční spektrometrii), vyšly obsahy rizikových kovů na odvale Heřmanice ve zcela jiných hodnotách, a to značně vyšších. K porovnání byl použit chrom, nikl a měď, které byly společnými analyzovanými rizikovými kovy. Získané obsahy rizikových kovů, z této diplomové práce a práce Bc. Sarah Janštové, lze porovnat v následující tabulce 14 a 15.

*Tabulka 14: Naměřené hodnoty rizikových kovů Bc. Sarah Janštové*

Rizikový kov	Obsahy rizikových kovů [mg kg <sup>-1</sup> sušiny]			
<b>Chrom</b>	145	125	133	155
<b>Nikl</b>	48	36	42	45
<b>Měď</b>	64	61	65	62

*Tabulka 15: Naměřené hodnoty rizikových kovů v této diplomové práci*

Rizikový kov	Obsahy rizikových kovů [mg kg <sup>-1</sup> sušiny]			
<b>Chrom</b>	0,780	4,453	7,035	7,525
<b>Nikl</b>	2,150	4,4043	6,058	5,500
<b>Měď</b>	4,089	24,310	2,330	6,200

Všechny odběry rizikových kovů se provádějí v podobných meteorologických podmínkách i tak je odchylka značná. Rozdílné hodnoty mohou být způsobeny zvolenou analytickou metodou nebo spíše neustálou aktivitou na odvale Heřmanice.

Zda by se daly výsledky těchto prací aplikovat i na jiné odvaly v rámci České republiky je diskutabilní, vždy bude záviset na jejich umístění či složení. Ovšem výsledky těchto prací mohou být dobrým podkladem pro analýzy již zmíněných jiných odvalů.

Výskyt zmíněných rizikových kovů na odvale Heřmanice může mít negativní vliv na životní prostředí. Z hlediska životního prostředí je podstatné se této zátěže zbavit. Od roku 2017 je na odvale Heřmanice v provozu separační linka s cílem odtěžit jeho termickou část. Principem separační linky je separace hlušiny tzv. mokřím procesem, která eliminuje riziko hoření. Po celou dobu provozu separace bude probíhat monitorování této oblasti.

Poté co bude oblast ekologicky i geotechnicky stabilní, bude možné tento těžební prostor uzavřít. Doba zpracovávání materiálu se odhaduje na cca deset let.

## 9 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo stanovit vybrané rizikové kovy na termicky aktivním odvalu Heřmanice. Na základě zjištěných výsledků následně stanovit jejich biologickou dostupnost, tedy v jaké míře jsou rizikové kovy mobilní ve složkách životního prostředí.

Teoretická část diplomové práce zahrnuje kapitoly o současném stavu řešené problematiky, historii odvalu Heřmanice, faktorech ovlivňujících mobilitu rizikových kovů v půdním prostředí, charakteristiku vybraných rizikových kovů a popis vybrané analýzy pro praktickou část. Vybranými kovy jsou vanad, chrom, nikl, měď, arsen, kadmium, olovo. K měření byla použita sekvenční extrakční analýza.

Praktická část diplomové práce zahrnuje kapitoly o odběru vzorků, o jejich úpravě na vlastní měření obsahů rizikových kovů a měření dalších fyzikálních a chemických parametrů. U jednotlivých vzorků byl měřen oxidačně redukční potenciál, konduktivita, hodnoty půdních reakcí, obsah výměnných bazických kationtů, maximální sorpční kapacita výměnných bazických kationtů a stupeň nasycenosti sorpčního komplexu. Ke stanovení obsahu kovů v půdních vzorcích byl proveden výluh kyselinou dusičnou a následně použita metoda sekvenční analýzy BCR. Všechny naměřené parametry byly zaznamenány do grafů.

Z výsledků a vyhodnocení všech analýz na termicky aktivní odvalu Heřmanice, lze půdní prostředí jednoznačně označit za značně zasolené, s nízkou hodnotou pH, hypoxické čili s nedostatkem kyslíku, s vysokým obsahem bazických iontů a jejich vysokou sorpční kapacitou a s vysokým nasycením sorpčního komplexu.

## Seznam literatury

- [1] Prašnost Hald: *Měření prašnosti - VŠB Ostrava* [online]. [cit. 2019-01-13]. Dostupné z: <http://ova.prasnosthald.cz/>
- [2] SCHWARZEROVÁ Ivana: Analýza rizik odvalů zasažených endogenním hořením. *Konference Znečistené územia Banská Štiavnica 2011 konaná 28. až 30. septembra 2011. Banská Štiavnica.*
- [3] HÁJOVSKÝ, Radovan. *Monitoring hald* [online]. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, © 2015 [cit. 2019-01-25]. Dostupné z: <http://www.monitoring-hald.com/>
- [4] *Důl Krimich II v Tlučné.* [online]. [cit. 2019-01-13]. Dostupné z: <https://www.zdarbuh.cz/reviry/zud-reviry/dul-krimich-ii-v-tlucne/>
- [5] VAŠTYL, Michal. *Vyhodnocení rizik vlivu sekundární resuspenze prachových částic z termicky aktivních odvalů.* Ostrava, 2018. Disertační práce. Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava.
- [6] TERDUMP: Spolupráce VŠB-TUO/GIG Katowice na průzkumu hořících hald na obou stranách společné hranice [online]. © 2019 [cit. 2019-02-13]. Dostupné z: <https://t4.gig.eu/node/27>.
- [7] Těžební halda: *Základní charakteristika* [online]. [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: [https://geography.upol.cz/soubory/studium/e-ucebnice/Smolova-2010/lexikon/antropogenni/tezebni/tezebni\\_halda.html](https://geography.upol.cz/soubory/studium/e-ucebnice/Smolova-2010/lexikon/antropogenni/tezebni/tezebni_halda.html)
- [8] HAVRLANT, Miroslav. *Antropogenní formy reliéfu a životní prostředí v ostravské průmyslové oblasti.* Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1980. (Vysokoškolské sborníky)
- [9] HAVRLANT, Miroslav, Miloslav KINCL a Václav GERLICH. *Přírodní podmínky a současný stav vegetačního krytu na černouhelných haldách ostravsko-karvinského revíru.* Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1967.)
- [10] DIAMO, státní podnik: *zahlazování následků hornické uranové činnosti* [online]. [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: <https://slon.diamo.cz/hpvt/2001/sekce/sanace/03/S03.htm>
- [11] KORBAŠ, Vít. *Monitoring vybraných toxických kovů v prachových částicích na termicky aktivním odvalu Heřmanice.* Ostrava: Bakalářská práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2018

- [12] SOVJÁK, Jan. *Studium plynných emisí vybraných PAHs z termicky aktivníhaldy Hedvika*. Ostrava: Diplomová práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2018
- [13] STATUTÁRNÍ MĚSTO OSTRAVA: *GRAVITAČNÍ ODVODNĚNÍ HRUŠOVA* [online]. [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <https://www.ostrava.cz/cs/podnikatel-investor/novinky-1/vyzva-hrusov-1/vyzva-k-podani-nabidek-na-realizaci-investicniho-zameru-v-plose-rozvoje-zony-hrusov/12.OdbornposouzenmateriluprorealizacinsypuTebodin102013.pdf>
- [14] ZdraváOVA: *Odval Heřmanice – informace o výsledcích monitoringu kvality ovzduší* [online]. [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <https://zdravaova.cz/odval-hermanice-informace-o-vysledcich-monitoringu-kvality-ovzdusi>
- [15] Zákon č. 201/2012 Sb.: *Zákon o ochraně ovzduší* [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>
- [16] TRÁVNÍČKOVÁ, Jana. *Transport kovů v systému půda/rostlina. Porovnání metody aktivního a pasivního vzorkování (technika difúzního gradientu v tenkých filmech)*. Brno: Doktorská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2011
- [17] Geologie: *Exogenní dynamika* [online]. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/jelinek/tc-exo-dynamika.htm>
- [18] Ostrava: *brownfields2010* [online]. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.ostrava.cz/cs/podnikatel-investor/nemovitosti/brownfieldy/brownfields/brownfields2010.pdf>
- [19] *Tisková zpráva. Diamo* [online]. 2012 [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: <http://www.diamo.cz/images/stories/files/aktuality/tiskodra.pdf>
- [20] DIAMO, státní podnik: *UNIKÁTNÍ SEPARAČNÍ KOMPLEX UMOŽNÍ RYCHLEJŠÍ A ÚČINNĚJŠÍ SANACI NEJVĚTŠÍ OSTRAVSKÉ HALDY* [online]. [cit. 2019-07-07]. Dostupné z: [https://www.diamo.cz/storage/app/media/aktuality/pdf/tz\\_hemanice\\_.pdf](https://www.diamo.cz/storage/app/media/aktuality/pdf/tz_hemanice_.pdf)
- [21] Natura 2000: *Co je Natura 2000* [online]. [cit. 2019-09-14]. Dostupné z: <http://www.nature.cz/natura2000-design3/sub-text.php?id=2102>
- [22] Google.cz: *Heřmanice* [online]. [cit. 2019-10-07]. Dostupné z: <https://www.google.cz/maps/place/He%C5%99manice,+713+00+Slezsk%C3%A1+Ostrava/@49.8697307,18.3116362,1441m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x4713fd347ebe3ea3:0x5e135cb701e61c37!8m2!3d49.8588614!4d18.3235018?hl=cs>



- [23] HRUDOVÁ, E. *Abionozologie pro rostlinolékaře*, 2001. [online]. [cit. 2019-12-15]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_291\\_sklad/frvs/hrudova/index.htm](http://web2.mendelu.cz/af_291_sklad/frvs/hrudova/index.htm).
- [24] RYANT P., RICHTER R. HLUŠEK J. FRYŠČÁKOVÁ E. *Multimediální učební texty z výživy rostlin: Mikroelementy v půdě* [online]. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2003, updated 16.1.2007 [cit. 2020-01-09]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/index.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm).
- [25] *Věda je zábava: Analýza půdy* [online]. [cit. 2020-01-10]. Dostupné z: <http://vedajezabava.upol.cz/docs/analiza%20pudy.pdf>
- [26] OWCZARZYOVÁ, Irena. *Vybrané potencionálně rizikové kovy na odvalu Hedvika a jejich biologická dostupnost*. Ostrava: Bakalářská práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2019
- [27] BORŮVKA, Luboš. *Pedogeochemie*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2005. ISBN 80-213-1309-9.
- [28] ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behavior of heavy metals. In *Heavy metals in soils*. 2<sup>nd</sup> edition. Glasgow, UK: Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, 1995. s. 11-38. ISBN 0751401986.
- [29] STŘÁLKOVÁ, Radomíra a Jitka PODEŠVOVÁ. *Metodika měření redox potenciálu v půdě*. Kroměříž: Agrotest fyto, 2009. Metodika pro praxi (Agrotest fyto). ISBN 978-80-86888-06-4
- [30] *Mendelova univerzita v Brně: Půdní vlastnosti a jejich význam ve výživě rostlin* [online]. [cit. 2020-01-13]. Dostupné z: [https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz\\_cast.pl?cast=71347](https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=71347)
- [31] RICHTER, R. *Multimediální učební texty z výživy rostlin: Sorpční vlastnosti půdy. Fyzikálně chemická sorpce*. Ústav agrochemie a výživy rostlin, Mendelova univerzita v Brně, 2003. [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/a\\_index\\_agrochem.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/a_index_agrochem.htm).
- [32] COMPLETECZ.CZ. *Co je to adsorpce? Význam slova adsorpce, výklad pojmu adsorpce* [online]. [cit. 2020-01-14]. Dostupné z: <https://www.completecz.cz/co-je-to-adsorpce-vyznam-slova-adsorpce-vyklad-pojmu-adsorpce/>
- [33] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.

- [34] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [35] POKORNÝ, Eduard, Bořivoj ŠARAPATKA a Květuše HEJÁTKOVÁ. *Hodnocení kvality půdy v ekologicky hospodařícím podniku: metodická pomůcka*. Náměšť nad Oslavou: ZERA - Zemědělská a ekologická regionální agentura, 2007. ISBN 80-903548-5-8.
- [36] PRASAD, M.N.V. Plant-mineral nutrition: macro- and micro nutrients, uptake, functions, deficiency and toxicity symptoms. Hyderabad. 1 - 31 s. University of Hyderabad.
- [37] KABATA-PENDIDAS, A. Behavioral properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*. 1993, 2, s. 3-9.
- [38] EcceVita: *Těžké kovy* [online]. [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: [https://www.eccevida.cz/306-tezke\\_kovy](https://www.eccevida.cz/306-tezke_kovy)
- [39] Chemické prvky: *vanad* [online]. [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: <http://www.chemickeprvky.cz/prvek/v/>
- [40] Vanad. *Prvky* [online]. 2019 [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/23.html>
- [41] MASARYKOVA UNIVERZITA. *PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA: Původ a výskyt As, Cr, V, Ni v horninách a v životním prostředí a jejich distribuce v energetických surovinách* [online]. [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/ho3e9/Reserse.pdf>
- [42] ANTROPOGENEZE V GEOLOGII. *Člověk mění Zemi: 2. 8 Antropogenní změny v koloběhu prvků, výměna látek mezi geosférami, geochemické cykly (zásahy člověka do geochemického režimu Země)* [online]. [cit. 2020-03-13]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/elportal/estud/pdf/js10/antropog/web/pages/2-8-antropogenni-zmeny-kolobehu-prvku-vymena-latek-mezi-geosferami-geochemicke-cykly.html>
- [43] TKÁČOVÁ, Petra. *Výskyt vybraných toxických kovů v půdě a zelené hmotě na odvalu Ema*. Ostrava: Diplomová práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2018
- [44] KABATA-PENDIAS, Alina. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, c2011. ISBN 14-200-9368-1.

- [45] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [46] PERIODICKÁ TABULKA. *Chrom* [online]. [cit. 2020-03-04]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/24.html>
- [47] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Kovy a životní prostředí: environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2005. ISBN 80-248-0740-8.
- [48] BENEŠ, Stanislav. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*. Praha: Agrospoj, 1993. ISBN 80-7084-051-x.
- [49] YADAV, S.K. *Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants* [online]. [cit. 2018-04-21]. DOI: 10.1016/j.sajb.2009.10.007. ISBN 10.1016/j.sajb.2009.10.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254629909003159>
- [50] JANŠTOVÁ, Sarah. *Studium výskytu vybraných znečišťujících látek na termicky aktivním uhelném odvalu Heřmanice*. Ostrava: Diplomová práce, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2018
- [51] BRADL, Heike B. *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents* [online]. [cit. 2020-01-18]. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.005. ISBN 10.1016/j.jcis.2004.04.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970400356X>
- [52] YAHAYA AHMED IYAKA. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. *Scientific Research and Essays* [online]. 2011, 6(33), - [cit. 2020-01-18]. DOI: 10.5897/SREX11.035. ISSN 19922248. Dostupné z: <http://www.academicjournals.org/SRE/abstracts/abstracts/abstracts2011/29Dec/Iyaka>.
- [53] Periodická tabulka: *Měď* [online]. [cit. 2020-03-10]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/29.html>
- [54] *Arnika: měď* [online]. [cit. 2020-03-10]. Dostupné z: <https://arnika.org/med>
- [55] *Copper- Benefits, Deficiency Symptoms And Food Sources* [online]. 2018 [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: <http://www.best-home-remedies.com/minerals/copper.htm>
- [56] Periodická tabulka: *Arsen* [online]. [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/33.html>

- [57] NRIAGU, Jerome O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* [online]. 1989, **338**(6210), 47-49 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1038/338047a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/338047a0>
- [58] Periodická tabulka: *Kadmium* [online]. [cit. 2020-03-25]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/48.html>
- [59] HERČÍK, M., LAPČÍK, V., OBROUČKA, K. *Ochrana životního prostředí pro inženýrské studium*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1995. 205 s. ISBN 80-7078-255-2.
- [60] RICHTER, R.. *Multimediální učební stránky z výživy rostlin*. [online]. MZLU v Brně, 2003, 28. 1. 2004 [cit. 2020-03-24]. Dostupný z WWW: <[http://www.af.mendelu.cz/external/relay/agrochem/multitexty/html/agrochemie\\_pudy/A\\_index\\_agrochem.htm](http://www.af.mendelu.cz/external/relay/agrochem/multitexty/html/agrochemie_pudy/A_index_agrochem.htm)>.
- [61] CIBULKA, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha: Academia, 1991. ISBN 80-200-0401-7.
- [62] CHRISTENSEN, Thomas H. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1984, **21**(1-4), 105-114. DOI: 10.1007/BF00163616.
- [63] Periodická tabulka: *Olovo* [online]. [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/82.html>
- [64] NRIAGU, Jerome O. The rise and fall of leaded gasoline: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Science of The Total Environment*. 1990, **92**(1-4), 13-28. DOI: 10.1016/0048-9697(90)90318-O.
- [65] BENEŠ, Stanislav. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*. Praha: Agrospoj, 1994. ISBN 80-7084-090-0.
- [66] Intechopen: *Geochemické spekulace a hodnocení rizik těžkých kovů v půdách a sedimentech* [online]. [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/environmental-risk-assessment-of-soil-contamination/geochemical-speciation-and-risk-assessment-of-heavy-metals-in-soils-and-sediments>
- [67] VŠCHT PRAHA: *MODERNÍ ANALYTICKÉ METODY V GEOLOGII* [online]. [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>
- [68] ZdraváOVA: *Projekty* [online]. Sanace Haldy Heřmanice [cit. 2020-04-06]. Dostupné z: <https://zdravaova.cz/sanace-hermanicke-haldy/>

- [69] ČSN EN 13038 (836211) Pomocné půdní látky a substráty - Stanovení elektrické konduktivity. Praha: ČNI, 2012
- [70] ČSN ISO 11265 (836210) Kvalita půdy. Stanovení elektrické konduktivity. Praha: ČNI, 1996
- [71] ČSN ISO 10390 (836221) Kvalita půdy - Stanovení pH. Praha: ČNI, 2011
- [72] ČSN EN ISO 14254 (836223) Kvalita půdy - Stanovení výměnné acidity ve vyluzích chloridem barnatým. Praha: ČNI, 2018

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Typy hald .....	5
Obrázek 2: Zájmová oblast odvalu Heřmanice .....	10
Obrázek 3: Speciální separační linka na odvalu Heřmanice .....	13

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Výsledky měření monitorovaných látek .....	8
Tabulka 2: Imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení .....	8
Tabulka 3: Kritéria pro vyhodnocení aktivní půdní reakce .....	16
Tabulka 4: Pufrční oblasti půd .....	17
Tabulka 5: Kritéria pro vyhodnocení reakce potencionálně výměnné .....	17
Tabulka 6: Hodnocení výměnné acidity a hydrolytické acidity .....	19
Tabulka 7: Dělení ORP dle Dvorníka .....	20
Tabulka 8: Dělení ORP dle Borůvky .....	20
Tabulka 9: Hodnocení zatížení půd solemi. (převzato a upraveno .....	22
Tabulka 10: Hodnocení hydrolytické půdní reakce. ....	35
Tabulka 11: Hodnocení okamžitého obsahu výměnných bazických kationtů lesních půd. ....	35
Tabulka 12: Hodnocení maximální sorpční kapacity výměnných bazických kationtů .....	36
Tabulka 13: Sekvenční extrakce stopových prvků ve vzorku půdy .....	36
Tabulka 14: Naměřené hodnoty rizikových kovů Bc. Sarah Janštové .....	53
Tabulka 15: Naměřené hodnoty rizikových kovů v této diplomové práci .....	53